



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**PROPIEDADES OPTOELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE  
COMPUESTOS II-VI PRODUCIDAS POR EVAPORACIÓN COAXIAL EN  
ALTO VACÍO**

**ÁNGELA PATRICIA PARDO GONZÁLEZ**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica  
Bogotá, Colombia  
2016



**PROPIEDADES OPTOELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE  
COMPUESTOS II-VI PRODUCIDAS POR EVAPORACIÓN COAXIAL EN  
ALTO VACÍO**

**ÁNGELA PATRICIA PARDO GONZÁLEZ**

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título  
de:

**Doctora en Ciencia y Tecnología de Materiales**

Director:

Néstor Jaime Torres Salcedo, Ph. D.

Línea de Investigación:

Materiales Opto-electrónicos

Grupo de Investigación:

Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2016



***En memoria a mi Mamacita “Nun”***

***“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado.  
Un esfuerzo total es una victoria completa.”***

**Mahatma Gandhi**

**Agradecimientos**

*Deseo expresar mi profunda gratitud a:*

*A mi director de tesis Prof. Dr. Néstor Jaime Torres por su saber, sus sabias orientaciones, su organización en el trabajo, su persistencia, su paciencia y motivación, ya que se han convertido en promotores silenciosos de mi inquieto caminar por la ciencia y la investigación y han aportado generosamente en mi formación como investigadora, haciendo que yo ame lo que hago.*

*En todo este proceso, mi profesor ha sido capaz de ganarse mi lealtad y admiración, así como sentirme en deuda con él por todas sus enseñanzas recibidas con su ejemplo durante el tiempo que he trabajado en el grupo de investigación. A la vez ha sido un faro tutelar a lo largo de mi carrera en la Universidad Nacional.*

*A mis profesores Luis Demetrio y Héctor Mauricio por sus valiosos e innumerables consejos.*

*A mis compañeros y amigos John Carlos y Gabriel Fernando por el apoyo incondicional y motivación permanente brindados a la feliz culminación de este proyecto.*

*A quienes son el motivo de mis esfuerzos, mi familia cuyo amor y solidaridad vivifican mi existencia.*

*Y muy especialmente a mis padres y mis hermanos por brindarme su constante e incondicional apoyo, así como por su infinita paciencia y comprender mis ausencias y silencios.*

*Quiero hacer un reconocimiento póstumo a mi “Mamacita Nun”, por brindarme siempre su cariño, su amistad, sus consejos, su acompañamiento, sus mimos y cuidados desde mi infancia. Le agradezco todo el apoyo incondicional durante toda esta “travesía” académica, ya que ella siempre me lo demostraba.*



## Resumen

En este trabajo se prepararon películas delgadas de ZnSe, ZnTe y del material ternario  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  con diferentes composiciones. Además de realizar un estudio de los materiales preparados por esta técnica, se pretendía preparar materiales ó construir estructuras que tuvieran respuestas espectrales amplias de fotoconductividad o fotoluminiscencia en el espectro visible, esto se logró utilizando materiales ternarios o estructuras en las que se incluyeron muestras de silicio poroso. Las películas delgadas de los compuestos II-VI se fabricaron por evaporación térmica en alto vacío, utilizando un sistema de evaporación coaxial de grafito que permite evaporar los materiales binarios o los materiales ternarios con composición controlada. Las muestras de silicio poroso se fabricaron por anodización electroquímica. Para el soporte de las películas se emplearon sustratos de vidrio, silicio y silicio poroso. Se determinó la influencia de los parámetros de depósito sobre la composición, propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y opto-eléctricas de los materiales, utilizando técnicas de caracterización como EDX, difracción de rayos X, SEM, transmitancia óptica en el visible, fotoluminiscencia y fotoconductividad espectral. Utilizando un proceso de simulación de los espectros de transmitancia Se determinó la variación espectral del índice de refracción del coeficiente de extinción y adicionalmente se determinó la brecha de energía prohibida de los materiales. Se encontró que los materiales crecen con estructura cúbica, tienen brechas de energía prohibida o gap del semiconductor de 2.60 eV y 2.25 eV para los materiales binarios ZnSe y ZnTe respectivamente y en los materiales ternarios se encontró que dependiendo de la composición de la muestra, el gap se puede variar controladamente durante el proceso de evaporación entre 3.03 eV y 3.28 eV. Se encontraron respuestas espectrales amplias en el visible en los espectros de fotoconductividad comprendidos entre 320 y 900 nm para los materiales ternarios y en la estructuras con silicio poroso comprendidos entre 300 y 900 nm. El ancho y posición de la señal fotoconductora se puede controlar en este intervalo espectral durante el proceso de

preparación de los materiales. Los espectros de fotoluminiscencia abarcan la región comprendida entre 350 y 700 nm a temperatura ambiente.

**Palabras Clave:** Semiconductores II-VI,  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , silicio poroso, propiedades ópticas y opto-eléctricas



**Abstract**

ZnSe, ZnTe and the ternary material  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  with different composition  $x$  were prepared in this work in the form of thin films. The purposes of this work was to study the materials from the physical point of view and to obtain materials or build structures with wide spectral responses of photoconductivity or photoluminescence. This was done using the ternary materials and structures in which were included the ternary material and porous silicon thin films.

The II - VI thin films were prepared by high vacuum thermal evaporation. The evaporation source used in this work allows to depositing the binary or the ternary material with the suitable composition using a single evaporator. The porous silicon thin films were prepared by electro-chemical anodization. For the support of the thin films were used common glass, silicon and porous silicon substrates. The influence of the deposition parameters on the composition and over the structural, morphological, optical and opt electrical properties was study. This was done using EDS, XRD, SEM, transmittance at the visible range and spectral photoconductivity and photoluminescence measurements. Using a simulation process of the transmittance spectra, the spectral variation of the refractive index and extinction coefficient were determined. The material gaps values were also obtained in the process. It was found that the materials has cubic structure and gap values of 2.60 eV and 2.25 eV for the binary materials ZnSe and ZnTe respectively and in the ternary materials it was found that depending on the sample composition the gap could be has values between 3.03 and 3.28 eV. Wide spectral regions of the photoconductivity signal between 320 and 900 nm were found for the ternary materials and in the fabricated structures with porous silicon between 300 and 900 nm. The signal wide and position could be controlled through the deposition conditions. Room photoluminescence signals were obtained between 350 and 700 nm in the ternary material.

**Key Words:** II-VI Semiconductors Compound,  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , porous silicon, optical and optoelectrical properties

**Contenido****Pág.**

<b>Resumen.....</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XII</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>XVII</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>19</b>
<b>1 Marco Teórico.....</b>	<b>25</b>
1.1 Absorción .....	25
1.1.1 Absorción Fundamental.....	26
1.1.2 Absorción por Impurezas.....	30
1.2 Relación entre Constantes Ópticas .....	31
1.2.1 Coeficiente de Absorción .....	31
1.2.2 Índice de Refracción .....	32
1.2.3 Relaciones de Kramers-Kroning .....	34
1.2.4 Dispersión .....	35
1.2.5 Coeficiente de Reflexión .....	39
1.2.6 Transmisión .....	40
1.3 Emisión de luz en un sólido: Fotoluminiscencia.....	42
1.4 Propiedades de Transporte en Semiconductores .....	45
1.4.1 Conducción por arrastre.....	45
1.4.2 Conducción por difusión .....	47
1.5 Fotoconductividad.....	50
1.6 Estructura de Bandas en semiconductores II-VI.....	52
<b>2 Detalles Experimentales .....</b>	<b>55</b>
2.1 Sistema de Producción de Silicio Poroso (SP).....	55
2.2 Sistema de Producción de compuestos semiconductores ZnSe, ZnTe y ZnSe <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub> .....	56
2.2.1 Fabricación de las muestras .....	56
2.2.2 Limpieza de los sustratos.....	59
2.3 Caracterización.....	59
2.3.1 Caracterización Estequiométrica .....	59
2.3.2 Caracterización por Difracción de Rayos X .....	60
2.3.3 Caracterización morfológica.....	61

2.3.4	Caracterización Óptica .....	61
2.3.5	Caracterización Optoeléctrica.....	67
<b>3</b>	<b>Resultados y Análisis .....</b>	<b>71</b>
3.1	Películas Delgadas de ZnSe .....	71
3.1.1	Caracterización Estructural.....	71
3.1.2	Caracterización Óptica .....	81
3.1.3	Fotoconductividad .....	88
3.2	Películas Delgadas de ZnTe .....	92
3.2.1	Caracterización Estructural.....	92
3.2.2	Caracterización Óptica .....	100
3.2.3	Fotoconductividad .....	106
3.3	Películas Delgadas de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .....	108
3.3.1	Determinación de la composición de las muestras del material ternario .....	108
3.3.2	Caracterización Estructural.....	114
3.3.3	Caracterización Óptica .....	124
3.3.4	Fotoconductividad .....	131
3.4	Depósito de Películas delgadas semiconductoras ( $\text{ZnSe}$ , $\text{ZnTe}$ , $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ) sobre sustratos de silicio poroso (SP). .....	135
3.4.1	Caracterización Morfológica .....	135
3.4.2	Estequiometría de las muestras.....	138
3.4.3	Caracterización Estructural.....	142
3.4.4	Caracterización Óptica y Optoeléctrica .....	144
<b>4</b>	<b>Conclusiones, recomendaciones y publicaciones. ....</b>	<b>149</b>
4.1	Conclusiones .....	149
4.2	Recomendaciones.....	151
4.3	Publicaciones en revistas nacionales e internacionales.....	152
4.4	Técnicas de Caracterización de películas delgadas semiconductoras .....	153
4.4.1	Caracterización por difracción de rayos X (DRX) .....	153
4.4.2	Caracterización morfológica.....	154
4.4.3	Perfilometría: Medida de Espesores de Películas Delgadas .....	157

## Lista de figuras

Pág.

Figura 0.1: Respuesta espectral de los compuestos ZnSe, ZnTe y $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [25].	22
Figura 1.1: Posibles mecanismos de absorción que ocurren cuando el material es irradiado con radiación de diferentes energías [42].	26
Figura 1.2: Diagrama de bandas de un semiconductor ilustrando un caso de transición directa entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) (a). Variación de $\alpha^2(h\nu)$ en función de la energía del fotón para una transición directa permitida en el semiconductor GaAs tipo p (b) [43].	27
Figura 1.3: (a) Diagrama de bandas de un semiconductor ilustrando un caso de transición indirecta. En él se representan los procesos de absorción de luz con emisión de fonón (línea punteada) y absorción de luz con la absorción de fonón (línea continua) (a). Variación de $\alpha^{1/2}$ en función de la energía del fotón para una transición con emisión y absorción de un fonón (b) [43].	29
Figura 1.4: Diagrama de bandas de energía indicando las posibles transiciones que se presentan cuando la luz es absorbida en impurezas aceptoras y donoras [44].	30
Figura 1.5: Relaciones de dispersión característica en el modelo de dipolo para un sólido cuyas tres frecuencias de resonancias son respectivamente $\omega_{01}=4\times 10^{13}$ Hz, $\omega_{02}=4\times 10^{15}$ Hz y $\omega_{03}=1\times 10^{17}$ Hz para la región espectral comprendida entre el infrarrojo y los rayos X [44].	39
Figura 1.6: Cantidad de flujo de energía en un sistema el cual permite múltiples reflexiones internas [43].	41
Figura 1.7: Diagrama de bandas para el proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de gap directo el cual ocurre después de la excitación de energía $h\nu_L$ (a). Densidad de estados y niveles ocupados por los electrones y los huecos después de la excitación óptica (b) [44].	42
Figura 1.8: Arrastre de portadores de carga al aplicar un campo eléctrico a un semiconductor [47].	45
Figura 1.9: Contenedor dividido por una membrada en un plano (a). Concentración de electrones $n(x)$ en función de la distancia $x$ (b) [47].	48
Figura 1.10: Bandas de conducción y de valencia características de semiconductores tipo zinc blenda y wurzita de gap directo alrededor del centro ( $\Gamma$ ) de la zona de Brillouin [42].	53
Figura 2.1: Esquema del sistema de anodización electroquímica utilizado para la fabricación del SP.	56
Figura 2.2: Fuente de Evaporación utilizada para el crecimiento de películas delgadas de ZnSe y ZnTe	57

Figura 2.3: Fuente de evaporación usada para el crecimiento de películas delgadas de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .....	58
Figura 2.4: Ajuste Gaussiano de la línea de difracción (111) de la película delgada de ZnSe depositada sobre sustrato de vidrio durante 5 min. ....	60
Figura 2.5: Espectrofotómetro utilizado en la caracterización óptica de películas delgadas a través de medidas de transmitancia.....	62
Figura 2.6: Sistema de película absorbente depositada sobre un sustrato de vidrio .....	63
Figura 2.7: Comparación entre el espectro de transmitancia experimental y teórico obtenido sobre una muestra de material ternario $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .....	65
Figura 2.8: Sistema Óptico empleado en la caracterización de las películas delgadas por fotoluminiscencia.....	67
Figura 2.9: Vista Transversal y superior de las muestras fotoconductoras fabricadas. Electrodo de Cu fueron depositados por evaporación de alto vacío. La distancia paralela entre líneas de Cu es de 1 mm. ....	68
Figura 2.10: Diseño experimental para las medidas de fotoconductividad. ....	68
Figura 3.1: Patrón de difracción de rayos X obtenido del polvo de ZnSe utilizado para el crecimiento de películas delgadas de ZnSe .....	72
Figura 3.2: Patrones de DRX de muestras preparadas a diferentes $T_s$ crecidas sobre sustratos de vidrio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b).....	74
Figura 3.3: Picos de difracción asociados al plano (111) de muestras preparadas a diferentes $T_s$ crecidas sobre sustratos de vidrio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b) .....	75
Figura 3.4: Cambio de FWHM en función de la temperatura para muestras depositadas sobre sustratos de vidrio preparadas a 10 y 5 minutos. ....	76
Figura 3.5: Difractogramas de las películas depositadas sobre silicio monocristalino durante 10 (a) y 5 (b) minutos a diferentes temperaturas de sustrato .....	78
Figura 3.6: Picos de difracción asociados al plano (111) de muestras preparadas a diferentes $T_s$ crecidas sobre sustratos de silicio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b) .....	79
Figura 3.7: Cambio de FWHM en función de la temperatura para muestras depositadas sobre sustratos de silicio preparadas a 10 y 5 minutos .....	80
Figura 3.8: Cambios FWHM del pico de difracción del plano (111) para las muestras depositadas sobre vidrio y silicio para tiempos de 10 min (a) y 5 min (b). ....	81
Figura 3.9: Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnSe depositadas sobre vidrio a 5 (a) y 10 (b) minutos a diferentes temperaturas de sustrato.....	82
Figura 3.10: Variación de la tasa de depósito de las películas delgadas de ZnSe como función de la temperatura de sustrato.....	83
Figura 3.11: Variación espectral del índice de refracción de películas crecidas durante 5 (a) y 10 (b) minutos a diferentes temperaturas de sustrato.....	83
Figura 3.12: Espectro de absorción a diferentes temperaturas de sustrato para tiempos de 5 minutos (a) y 10 minutos (b).....	84
Figura 3.13: Determinación del gap óptico de las muestras preparadas a temperaturas sustratos de (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 250 °C, (e) 300 °C y (f) 350 °C. ....	86

Figura 3.14: Curvas de fotoluminiscencia para las muestra depositadas a diferentes temperaturas (a) y curva de fotoluminiscencia ajustada para la muestra depositada a 150 °C (b).....	87
Figura 3.15: Curvas de respuesta fotoconductora de muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato depositadas sobre sustratos de vidrio .....	88
Figura 3.16: Curvas de respuesta fotoconductora de muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato depositadas sobre sustratos de silicio.....	90
Figura 3.17: Patrón de Difracción de rayos X del material precursor usado para el crecimiento de películas delgadas de ZnTe. ....	92
Figura 3.18: Patrones de DRX de películas delgadas de ZnTe preparadas a diferentes $T_s$ crecidas sobre sustratos de vidrio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b).....	94
Figura 3.19: Picos de difracción asociados al plano (111) de muestras preparadas a diferentes $T_s$ crecidas sobre sustratos de vidrio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b) .....	95
Figura 3.20: Cambio de FWHM en función de la temperatura para muestras depositadas sobre sustratos de vidrio preparadas a 10 y 5 minutos.....	96
Figura 3.21: Patrones de DRX de películas delgadas de ZnTe preparadas a diferentes $T_s$ crecidas sobre sustratos de silicio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b).....	97
Figura 3.22: Picos de difracción asociados al plano (111) de muestras preparadas a diferentes $T_s$ crecidas sobre sustratos de silicio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b) .....	98
Figura 3.23: Cambio de FWHM en función de la temperatura para muestras depositadas sobre sustratos de vidrio preparadas a 10 y 5 minutos.....	99
Figura 3.24: Cambios FWHM del pico de difracción del plano (111) para las muestras depositadas sobre vidrio y silicio para tiempos de 10 min (a) y 5 min (b). ....	100
Figura 3.25: Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnTe a diferentes temperaturas de sustrato depositadas sobre vidrio a 5 minutos (a) y 10 minutos (b). .....	101
Figura 3.26: Variación espectral del índice de refracción de películas delgadas de ZnTe crecidas 5 min (a) y 10 min(c) y valores de $n$ a 600 nm para las muestras crecidas a 5 min (b) y 10 min(d) a diferentes temperaturas de sustrato.....	102
Figura 3.27: Espectros de absorción de películas delgadas de ZnTe crecidas a diferentes temperaturas de sustrato depositadas durante 5 minutos (a) y 10 minutos (b). ....	103
Figura 3.28: Determinación del gap óptico de las películas delgadas depositadas a 5 min ((a) y (b)) y 10 min ((c) y (d))......	104
Figura 3.29: Curvas de fotoluminiscencia para las muestras de ZnTe depositadas a diferentes temperaturas de sustrato (a) y curva de fotoluminiscencia ajustada para la muestra depositada a 250 °C (b).....	105
Figura 3.30: Curvas de respuesta fotoconductora de muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato depositadas sobre sustratos de vidrio. ....	106
Figura 3.31: Curvas de respuesta fotoconductora de muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato depositadas sobre sustratos de silicio.....	107
Figura 3.32: Espectro EDAX de la muestra preparada a $T_s = 60$ °C y $\phi = 1.5$ mm, depositada sobre sustrato de vidrio. ....	108

Figura 3.33: Patrones de DRX de muestras en función de la concentración X de Te con diámetro de salida del vapor de ZnTe de $\phi = 1.5$ mm, y depositadas sobre sustratos de: Vidrio (a) y Silicio (b). .....	115
Figura 3.34: Picos de difracción asociados al plano (111) de muestras preparadas sobre sustratos de vidrio (a) y silicio (b), con un diámetro de salida del vapor de ZnTe de $\phi = 1.5$ mm en función de la temperatura de sustrato y la concentración X de Te. ....	116
Figura 3.35: Variación del parámetro de red como función de la concentración de Te para las muestras depositadas sobre vidrio (a) y silicio (b) crecidas usando como diámetro de salida del vapor de ZnTe $\phi = 1.5$ mm. Puntos rojos (eje x inferior) y puntos negros (eje x superior). ....	118
Figura 3.36: Cambios del FWHM asociados a la línea de difracción (111) en las aleaciones ternarias, como función de la temperatura de sustrato. ....	119
Figura 3.37: Patrones de DRX de muestras preparadas a una temperatura de sustrato de 200 °C en función del diámetro de salida $\phi$ del vapor de ZnTe para muestras depositadas sobre sustratos de: Vidrio (a) y Silicio (b). ....	120
Figura 3.38: Picos de difracción asociados al plano (111) de muestras preparadas a una temperatura de sustrato de 200 °C en función del diámetro de salida $\phi$ del vapor de ZnTe para muestras depositadas sobre sustratos de: Vidrio (a) y Silicio (b) .....	122
Figura 3.39: Variación del parámetro de red como función de la concentración de Te para las muestras depositadas sobre vidrio (a) y silicio (b) depositadas a una temperatura de sustrato de 200 °C. Puntos rojos (eje x inferior) y puntos negros (eje x superior). ....	122
Figura 3.40: Cambios del FWHM asociados a la línea de difracción (111) en las aleaciones ternarias, como función de la temperatura de sustrato. ....	123
Figura 3.41: Propiedades ópticas de las muestras preparadas con un diámetro de salida del vapor de ZnTe, $\phi = 1.5$ mm. Espectros de transmitancia (a), índice de refracción (b), coeficiente de absorción (c) y $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (d). ....	125
Figura 3.42: Comportamiento de la brecha de energía o gap óptico en función de la concentración de Te (at. %) de las películas delgadas de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ depositadas con un diámetros del agujero de salida del vapor de ZnTe, $\phi = 1.5$ mm. Puntos rojos (eje x inferior) y puntos negros (eje x superior). ....	127
Figura 3.43: Propiedades ópticas de las muestras preparadas a temperatura de sustrato de 200°C con diferentes diámetros del agujero de salida $\phi$ del vapor de ZnTe. Espectros de transmitancia (a), índice de refracción (b), coeficiente de absorción (c) y $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (d). ....	128
Figura 3.44: Gap Óptico o brecha de Energía (a) e índice de refracción $n$ a $\lambda = 600$ nm (b) como función de la concentración de Te (at. %). Puntos rojos (eje x inferior) y puntos negros (eje x superior). ....	129
Figura 3.45: Curvas de Fotoluminiscencia de las películas delgadas de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ depositadas sobre vidrio, preparadas con un diámetro de salida del vapor de ZnTe de $\phi = 1.5$	

mm (a). Ajuste de la PL para la muestra depositada a 60 °C ( $X$ de $\text{Te} = 0.60$ ) (b). Corrimiento de las curvas de PL normalizadas (Figura 3.45 (a)) (c). ....	130
Figura 3.46: Curvas de respuesta fotoconductora de las películas delgadas de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ depositadas sobre vidrio, preparadas con un diámetro de salida del vapor de $\text{ZnTe}$ de $\phi = 1.5$ mm. ....	132
Figura 3.47: Curvas de respuesta fotoconductora de las películas delgadas de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ depositadas sobre silicio, preparadas con un diámetro de salida del vapor de $\text{ZnTe}$ de $\phi = 1.5$ mm (a). Ajuste de la RS para la muestra depositada a 60 °C con $\phi = 1.5$ mm (b). ....	133
Figura 3.48: Microfotografía superficial del silicio poroso usando Microscopía Electrónica de Barrido. ....	136
Figura 3.49: Microfotografías superficiales para los sistemas: $\text{ZnSe}/\text{SP}$ (a), $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{SP}$ con $\phi = 2.0$ mm (b), $\phi = 1.5$ mm (c), $\phi = 0.9$ mm (d), $\phi = 0.5$ mm (e) y $\text{ZnTe}/\text{SP}$ (f) usando Microscopía Electrónica de Barrido. ....	137
Figura 3.50: Espectro de EDAX obtenido en una muestra del silicio poroso .....	138
Figura 3.51: Espectros EDAX de los sistemas conformados por $\text{ZnSe}/\text{SP}$ (a) y $\text{ZnTe}/\text{SP}$ (b). ....	139
Figura 3.52: Espectros EDAX de la muestra de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ preparada a $T_s = 60$ °C y $\phi = 1.5$ mm depositada sobre silicio poroso. ....	141
Figura 3.53: Patrones de DRX (a).y línea de difracción (111) (b) de las muestras depositadas sobre sustratos de silicio poroso. ....	143
Figura 3.54: Curvas de fotoluminiscencia obtenidos en las muestras depositadas sobre sustratos de silicio poroso (a). Curvas de fotoluminiscencia para el SP (negra) y ajuste con una Gaussiana (roja) (b). Detalle del espectro de fotoluminiscencia con los ajustes para el material ternario $\text{ZnSe}_{0.32}\text{Te}_{0.68}/\text{SP}$ (c). ....	145
Figura 3.55: Curvas de respuesta fotoconductora de muestras depositadas sobre sustratos de silicio poroso. ....	146
Figura 4.1: Difracción de Rayos X .....	153
Figura 4.2: Tipos de radiación resultante producidas por la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra. ....	155
Figura 4.3: Transiciones electrónicas permitidas que dan lugar a las líneas más intensas en un espectro característico de rayos X [70] .....	156
Figura 4.4: Componentes Principales del perfilómetro mecánico Dektak 150 [71] .....	157
Figura 4.5: Estilete o punta de diamante del perfilómetro mecánico Dektak 150 [71] ....	158



**Lista de tablas**

**Pág.**

Tabla 0.1: Información de las estructuras Zinc-blenda y Wurtzita para los compuestos ZnTe y ZnSe .....	21
Tabla 3.1: Parámetros cristalográficos obtenidos en el polvo de ZnSe. ....	72
Tabla 3.2: Parámetros estructurales de las películas de ZnSe depositadas a diferentes temperaturas para el plano (111) crecidas sobre sustratos de vidrio. ....	75
Tabla 3.3: Parámetros estructurales de las películas de ZnSe depositadas a diferentes temperaturas del sustrato asociadas al plano (111) crecidas sobre sustratos de silicio. ....	78
Tabla 3.4: Valores de energía gap para las transiciones electrónicas directas $E_g(\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$ y $E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$ en películas delgadas de ZnSe depositadas a diferentes temperaturas. ....	86
Tabla 3.5: Valores de las longitudes de onda y energías equivalentes asociadas a transiciones banda a banda del material como función de la temperatura de sustrato determinados a partir del análisis de la respuesta espectral. ....	89
Tabla 3.6: Parámetros cristalográficos obtenidos en el polvo de ZnTe. ....	92
Tabla 3.7: Parámetros estructurales determinados a partir de la línea de difracción (111) en las películas delgadas de ZnTe/Vidrio. ....	94
Tabla 3.8: Parámetros Estructurales determinados a partir de la línea de difracción (111), en las películas delgadas de ZnTe/Si. ....	98
Tabla 3.9: Valores de energía obtenidos en las transiciones electrónicas $E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$ y $E_g(\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$ en las películas delgadas de ZnTe preparadas a 5 min y con diferentes temperaturas. ....	104
Tabla 3.10: Valores de energía obtenidos en las transiciones electrónicas $E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$ y $E_g(\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$ en las películas delgadas de ZnTe preparadas a 10 min y con diferentes temperaturas. ....	105
Tabla 3.11: Valores obtenidos del porcentaje en peso atómico de Zn, Se y Te y composición X (concentración de Te) de las muestras depositadas con $\phi = 0.5$ mm en función de la temperatura de sustrato. ....	109
Tabla 3.12: Valores obtenidos del porcentaje en peso atómico de Zn, Se y Te y composición X (concentración de Te) de las muestras depositadas con $\phi = 0.9$ mm en función de la temperatura de sustrato. ....	110
Tabla 3.13: Valores obtenidos del porcentaje en peso atómico de Zn, Se y Te y composición X (concentración de Te) de las muestras depositadas con $\phi = 1.5$ mm en función de la temperatura de sustrato. ....	111
Tabla 3.14: Valores obtenidos del porcentaje en peso atómico de Zn, Se y Te y composición X (concentración de Te) de las muestras depositadas con $\phi = 2.0$ mm en función de la temperatura de sustrato. ....	112

Tabla 3.15: Valores obtenidos de X (concentración de Te) en función de la temperatura de sustrato para cada uno de los diámetros de salida del vapor de ZnTe $\phi$ .	113
Tabla 3.16: Parámetros cristalográficos para el ZnTe y ZnSe reportados en las cartas cristalográficas ICSD: [96-900-8859] y [96-900-8858].	114
Tabla 3.17: Parámetros cristalográficos obtenidos para la línea de difracción (111) de las muestras preparadas con un diámetro de salida del vapor de ZnTe de $\phi = 1.5$ mm en función de la temperatura de sustrato y la concentración X de Te	117
Tabla 3.18: Parámetros Estructurales obtenidos a partir de la línea de difracción (111) de las películas delgadas de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ depositadas a una temperatura de sustrato de 200 °C en función de la salida transversal $\phi$ del vapor de ZnTe	121
Tabla 3.19: Parámetros obtenidos al simular teóricamente los espectros de transmitancia obtenidos en las películas delgadas de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ depositadas con $\phi = 1.5$ mm en función de la concentración X de Te.	126
Tabla 3.20: Valores obtenidos a partir de la simulación de los espectros de transmitancia de las películas delgadas de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ depositadas a una temperatura de sustrato de 200 °C para los diferentes valores de salida $\phi$ del vapor de ZnTe.	128
Tabla 3.21: Valores de longitud de onda y energía ( $E_{\text{PL}}$ ) y concentración X de Te determinados a través de la deconvolución de las señales de PL obtenidas para las muestras preparadas con $\phi = 1.5$ mm como función de la temperatura de sustrato	131
Tabla 3.22: Valores obtenido del porcentaje en peso atómico para los sistemas ZnTe/SP y ZnSe/SP	140
Tabla 3.23: Valores obtenidos del porcentaje en peso atómico de Zn, Se y Te y composición X (concentración de Te) de las muestras depositadas sobre silicio poroso en función del diámetro de salida transversal $\phi$ .	141
Tabla 3.24: Parámetros estructurales obtenidas a partir de la línea de difracción (111) de los sistemas ZnSe/SP, $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ /SP y ZnTe/SP	144

## Introducción

Los compuestos II-VI, telurio de zinc (ZnTe) y seleniuro de zinc (ZnSe) son materiales semiconductores tecnológicamente muy utilizados debido a su interesante respuesta óptica en el espectro NUV-VIS. Estos materiales han sido utilizados como elementos activos en dispositivos emisores de luz [1, 2, 3] fotodetectores [4], celdas solares [5], sensores de gas [6], dispositivos electrónicos transparentes [7] y pantallas fluorescentes [8].

En las celdas solares basadas en CIGSS (Cobre Indio Galio Selenio Azufre) se utilizan como capa activa una película delgada de CdS. Este material es tóxico por lo que se hace necesario reemplazarlo. La respuesta espectral y la intensa señal de fotoconductividad hacen que el ZnSe sea un candidato para reemplazar al CdS. Las celdas solares hechas con ZnSe han alcanzado eficiencias del 9.6% [9]. Otras celdas solares, como las basadas en CZTSe (Cobre Zinc Estaño Selenio) han optimizado su eficiencia de conversión de energía en hasta un 9.1% sustituyendo un porcentaje de la capa absorbente por Germanio y ZnSe [10]. Otros estudios en nanosensores basados en compuestos semiconductores como el ZnSe y el CdSe dopados con Cu han mostrado una fuerte dependencia de su eficiencia cuántica y la cinética del decaimiento de la señal fotoluminiscente con el estado de la superficie de los nanocristales en estos compuestos [11].

Nuevos dispositivos optoelectrónicos como los diodos láser de emisión coherente que son activos en 490 nm de longitud de onda se han fabricado a partir del crecimiento epitaxial de pozos cuánticos de capas nanométricas de CdSe insertadas dentro de películas delgadas de ZnSe [12-13]. También, a partir del crecimiento de películas delgadas de ZnSe sobre sustratos de silicio se ha logrado fabricar foto-diodos Schottky con una fuerte respuesta fotoconductora en la región visible del espectro electromagnético [14].

Recientes estudios de nano estructuras basadas en compuestos semiconductores ZnSeTe mostraron una relación de fotocorriente iluminado/oscuro mayor a 700 produciendo una eficacia cuántica luminiscente mucho más altas que en otros compuestos que no presentan las mismas propiedades nanométricas [15]. También, en los últimos años se ha mostrado un gran interés en estos mismos compuestos, ya que estos presentan una línea de emisión alrededor de los 590 nm, propiedad que hace que este material pueda ser utilizado en el diseño de detectores de centelleo [16 - 17].

Microestructuras basadas en nanocristales de ZnTe de alta pureza dopados con Indio han exhibido una amplia señal fotoluminiscente que varía entre el rojo hasta el infrarrojo cercano, respuesta que está relacionada con las transiciones entre los estados donores y aceptores al interior del gap cuando se incorpora el material dopante [18].

Nanocristales semiconductores de ZnTe dopados con iones de magnesio ( $Mn^{2+}$ ) ha mostrado una banda de emisión fuerte alrededor de los 620 nm debido principalmente a que los iones son incorporados al interior de la estructura, en lugar de quedar unidos a la superficie de la misma [19]

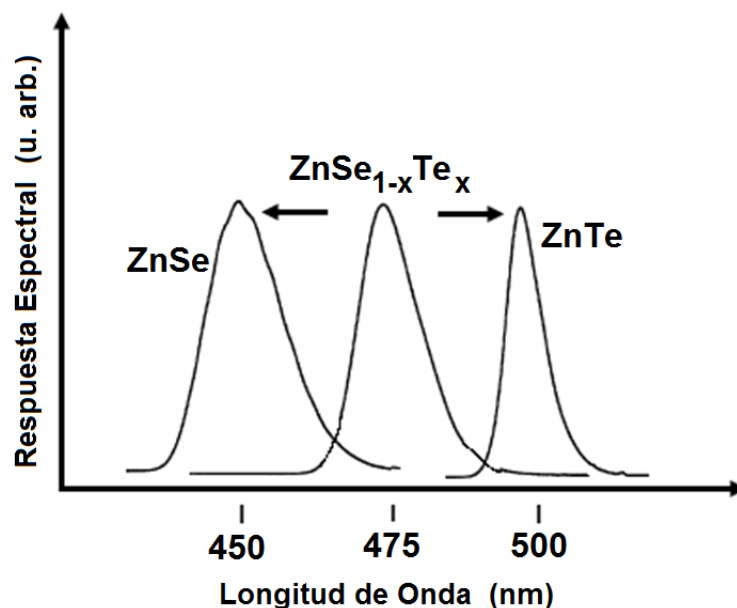
Recientes investigaciones de los parámetros eléctricos de heteroestructuras basados en películas delgadas de ZnSe y ZnTe mostraron una alta sensibilidad a la presencia de  $H_2O$  y oxígeno [20]. Además, fotodetectores basados en ZnSe han mostrado una eficiencia cuántica del 62% a 458 nm. Asimismo, se ha mejorado su eficiencia en hasta un 85% en el azul del espectro visible usando un revestimiento antireflectante de películas delgadas de  $SiO_2$  [21]. La respuesta óptica del ZnSe y ZnTe se debe fundamentalmente al tamaño de su brecha de energía prohibida o gap del semiconductor, con valores de 2.70 y 2.25 eV [22 - 23] respectivamente, energías que se encuentran en el azul y verde del espectro electromagnético. Los materiales cristalizan con estructura Zinc-blenda (cúbica) y Wurzita (hexagonal). Los parámetros cristalográficos de estas estructuras se resumen en la **Tabla 0.1**

**Tabla 0.1:** Información de las estructuras Zinc-blenda y Wurtzita para los compuestos ZnTe y ZnSe

Estructura	Zinc-blenda		Wurtzita	
Sistema Cristalino	Cúbica		Hexagonal	
Grupo Espacial	Fm <43>		Pmc <186>	
ZnTe	$a(\text{\AA}) = 6.089$	$\alpha(^{\circ}) = 90$ $\beta(^{\circ}) = 90$	$a(\text{\AA}) = 4.273$ $b(\text{\AA}) = 4.273$ $c(\text{\AA}) = 6.089$	$\alpha(^{\circ}) = 90$ $\beta(^{\circ}) = 90$
ZnSe	$a(\text{\AA}) = 5.670$	$\gamma(^{\circ}) = 90$	$a(\text{\AA}) = 3.981$ $b(\text{\AA}) = 3.981$ $c(\text{\AA}) = 6.532$	$\gamma(^{\circ}) = 120$

Ambas estructuras son termodinámicamente estables, aunque esta estabilidad se da en regiones diferentes de temperatura, sin embargo ambas estructuras son estables a temperatura ambiente, pero los estudios muestran que los compuestos con estructura cúbica son más estables [24]. Esta estabilidad determina el uso del dispositivo en diferentes aplicaciones.

El material ternario  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  es aún más atractivo tecnológicamente debido a que sus propiedades estructurales ópticas y opto-eléctricas se pueden variar controlando la concentración  $x$  en el compuesto. En la **Figura 0.1** se presenta un diagrama de las respuestas espectrales de los dos materiales: ZnTe y ZnSe; al producir el ternario la respuesta óptica del ternario se puede mover controladamente entre el azul y verde como muestra la figura.



**Figura 0.1:** Respuesta espectral de los compuestos ZnSe, ZnTe y ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> [25].

Al formar el compuesto ternario la estructura cristalina del material se modifica debido a la sustitución de un átomo de la red por otro de diferente tamaño con otra electronegatividad, dando lugar a que en el material se formen centros isoelectrónicos o estados de impurezas dentro del gap del material. Estos estados en el gap del material pueden ser ópticamente activos modificando las propiedades ópticas del material en regiones de baja energía [26].

Los compuestos ternarios con base en ZnTe y ZnSe se han crecido por haces moleculares (**M**olecular **B**eam **E**pitaxy, **MBE**) [27], depósito químico en fase vapor con precursores orgánico-metálicos (**M**etal **O**rganic **C**hemical **V**apor **D**eposition, **MOCVD**) [28], spray pirolisis [29], evaporación asistida por láser pulsado [30], métodos químicos [31] y pulverización catódica [31]. Los métodos de evaporación convencionales para la fabricación de compuestos ternarios usan por lo general, dos fuentes de evaporación separadas (coevaporación) [26- 32, 33], produciendo por lo general películas delgadas inhomogéneas en composición química.

Otra forma de ampliar la respuesta espectral de estos compuestos se podría lograr utilizando diversas estructuras con los compuestos ZnSe y ZnTe o sistemas II-VI/silicio poroso (SP).

En la actualidad, el silicio poroso (SP) es un material que se viene utilizando como biosensor, hidrosillación, sensor de gas y sensor de humedad [34, 35, 36], pero su principal aplicación se ha dirigido principalmente en la construcción de dispositivos opto-electrónicos ya que este presenta una señal de fotoluminiscencia en el visible.

La fabricación del SP se consigue realizando poros en la superficie de una oblea de silicio por métodos electroquímicos. Al atacar electroquímicamente la superficie del silicio se consigue una estructura con forma de esponja conformando el esqueleto del material. La relación entre el volumen del material sin ataque químico y el volumen del material poroso determina la porosidad del material, la cual establece las propiedades ópticas y eléctricas del silicio poroso.

En la literatura, se ha reportado que el SP presenta una señal de emisión fotoluminiscente que tiene la característica de abarcar una amplia región del espectro visible y cuyo máximo de emisión se puede desplazar entre el UV y el infrarrojo cercano dependiendo de los parámetros de preparación del material [37 - 38]

Desde hace varios años, el Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas (GMAT), de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá ha venido produciendo, caracterizando y estudiando el silicio poroso. Los estudios han permitido obtener señales de emisión fotoluminiscente para la región espectral comprendida entre 500 y 800 nm y señales de respuesta espectral o fotoconductoras entre 300 y 500 nm, las cuales dependieron fundamentalmente de las condiciones de preparación del material [39 - 41]. Esta investigación científica hace parte de la búsqueda de nuevos materiales que puedan ser usados en las diferentes aplicaciones actuales de la optoelectrónica: detectores de luz (fotorresistencias y fotodiodos) y emisores de luz, que hacen parte de la tecnología moderna. En este trabajo se crecieron y caracterizaron películas delgadas de SP y del compuesto ternario  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  con el propósito de incrementar la respuesta espectral de los materiales en el visible. Se construyeron diversas estructuras con base en materiales ZnSe, ZnTe y estructuras híbridas del tipo:  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ /silicio poroso con el objetivo de fabricar una estructura que tenga una respuesta optoeléctrica en una amplia región del espectro visible.

Este trabajo de tesis presenta los resultados de la influencia de los parámetros de depósito sobre la composición, propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y opto-eléctricas de las películas delgadas de ZnSe, ZnTe, el material ternario y estructuras ZnSeTe/SP. Primero se presentan los resultados obtenidos en el ZnSe depositado sobre vidrio y sobre silicio monocristalino. Después se presentan los resultados obtenidos en las películas de ZnTe depositadas sobre vidrio y sobre silicio monocristalino. Luego se presentan los resultados obtenidos en el material ternario. Aunque en el estudio de la aleación ternaria se determinó la influencia del área de salida del vapor de ZnTe utilizando los diámetros  $\phi = 0.5, 1.0, 1.5$  y  $2.0$  mm., en este trabajo solo se presentan los resultados obtenidos con un diámetro de salida del vapor de ZnTe de  $\phi = 1.5$  mm. Esto porque se encontraron resultados similares, es decir el mismo comportamiento en las muestras preparadas con los otros tornillos utilizados.



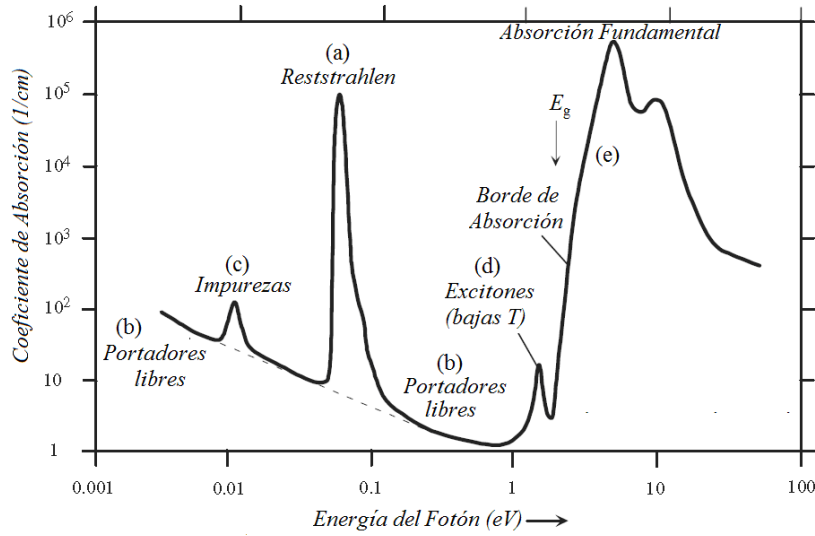
## 1 Marco Teórico

En los procesos opto-electrónicos que se dan en el material, la luz es absorbida a través de la generación de pares electrón-hueco en las bandas de conducción y de valencia respectivamente o en niveles existentes en la brecha de energía prohibida. Los portadores de exceso pueden recombinar entre ellos o a través de impurezas o trampas ubicadas en el gap del material. En este proceso de recombinación se emite luz de la correspondiente longitud de onda, este fenómeno es conocido como fotoluminiscencia. Si se le aplica un campo eléctrico al material los electrones y huecos son arrastrados hacia los electrodos para producir una respuesta eléctrica a la radiación absorbida, fenómeno conocido como fotoconductividad.

En este capítulo se describirán los fundamentos teóricos del proceso de absorción de la luz en materiales semiconductores, en especial se verán las transiciones que dan lugar a la absorción óptica interbandas. También, se verán las relaciones existentes entre las constantes ópticas de un material como son el índice de refracción, coeficiente de absorción y gap óptico o brecha de energía. En la segunda parte de este capítulo se describirá el proceso de recombinación óptica o fotoluminiscencia y se expondrán los diferentes mecanismos físicos que son responsables en un proceso opto-electrónico.

### 1.1 Absorción

La absorción de la luz en un sólido está relacionada con la interacción de fotones con partículas al interior de material. La absorción en el material se puede dar a través de diferentes mecanismos. En **Figura 1.1** se muestra la variación del coeficiente de absorción como una función de la energía de los fotones incidentes en donde se muestran los siguientes tipos de absorción óptica [1 - 21]:



**Figura 1.1:** Posibles mecanismos de absorción que ocurren cuando el material es irradiado con radiación de diferentes energías [42].

(a) Reststrahlen o absorción de la red en la cual la radiación es absorbida por vibraciones del material, (b) absorción por portadores libres en el material, (c) absorción por impurezas, (d) picos de absorción por excitones que son usualmente observados a bajas temperaturas y son cercanos al borde de absorción fundamental y (e) absorción fundamental o banda – banda o borde de absorción de fotones en la cual se excita un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

La absorción de la luz por un medio óptico es cuantificada en términos del coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  definido como la tasa relativa de decrecimiento en la intensidad de la luz  $I(h\nu)$  a lo largo de su camino de propagación del sólido [43 - 44]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{I(h\nu)} \frac{d[I(h\nu)]}{dz} \quad (1.1)$$

A continuación, se describirán algunas de las características básicas de los procesos de absorción óptica más importantes.

### 1.1.1 Absorción Fundamental

La absorción banda – banda o absorción fundamental (tipo (e) en la **Figura 1.1**) ocurre debido a la foto-excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Así, la absorción de un fotón crea un electrón en la banda de conducción y un hueco en

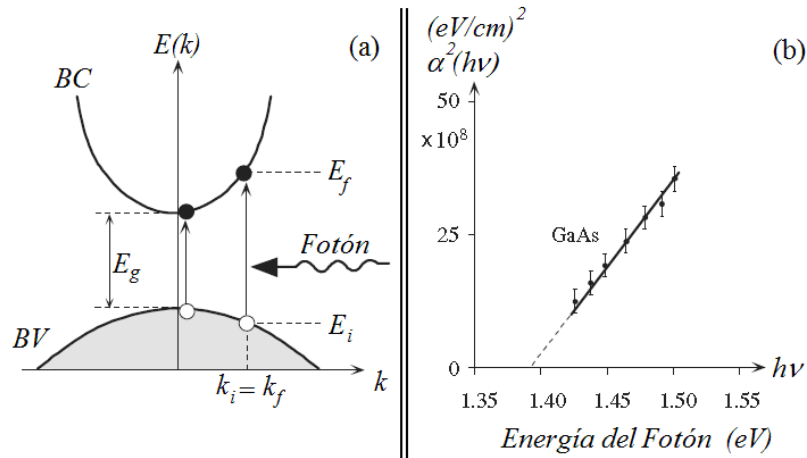
la banda de valencia, durante este proceso se debe conservar el momento y la energía de las partículas involucradas en el proceso. En un sólido cristalino con brecha de energía prohibida  $E_g$ , el coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  se expresa como [1 - 21]:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (1.2)$$

Donde  $P_{if}$  es la probabilidad de que ocurra una transición desde un estado inicial a uno final,  $n_i$  la densidad de electrones en el estado inicial,  $n_f$  la densidad de estados finales vacíos y  $A$  una constante que depende de las partículas involucradas en el proceso. Existen dos tipos de absorciones fundamentales correspondientes a transiciones directas: permitidas y prohibidas e indirectas.

### 1.1.1.1 Transiciones Directas: Permitidas

La transición directa se da cuando el electrón y el hueco se promueven a la banda de conducción y de valencia sin un cambio en el vector de onda de las partículas, esto debido a que el fotón tiene un momentum muy pequeño y no puede propiciar un cambio en el momentum de las partículas. En este caso la probabilidad de transición  $P_{if}$  es independiente de la energía del fotón.



**Figura 1.2:** Diagrama de bandas de un semiconductor ilustrando un caso de transición directa entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) (a). Variación de  $\alpha^2(h\nu)$  en función de la energía del fotón para una transición directa permitida en el semiconductor GaAs tipo p (b) [43].

Así, una transición directa sobre un diagrama de bandas de energía de un semiconductor (**Figura 1.2** (a)) es una transición vertical de una energía inicial  $E_i$  y vector de onda  $k_i$  en la BV a una energía final  $E_f$  y vector de onda  $k_f$  en la BC de manera que:

$$\begin{aligned} E_f &= h\nu - |E_i| \\ k_i &= k_f \end{aligned} \quad (1.3)$$

Y el coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  está dado por [1 - 21]

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.4)$$

Tal que:

$$A \approx \frac{q^2 \left( 2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{1/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (1.5)$$

Donde  $E_g$ , es la brecha de energía prohibida,  $m_h^*$ , y  $m_e^*$  son las masas efectivas del hueco y del electrón respectivamente,  $n$  es el índice de refracción,  $q$  la carga del electrón y  $c$  velocidad de la luz. De la ecuación (1.4), se observa que el gap del material se puede determinar del corte con el eje de energías de la extrapolación de la pendiente de la curva  $\alpha^2(h\nu)$  vs  $h\nu$  en la región de alta absorción. **Figura 1.2 (b)**.

### 1.1.1.2 Transiciones Directas: Prohibidas

En algunos materiales las reglas de selección prohíben las transiciones directas en  $k = 0$  pero son permitidas en  $k \neq 0$ , la probabilidad de transición se incrementa con  $k^2$ . La dependencia espectral del coeficiente de absorción está dada por:

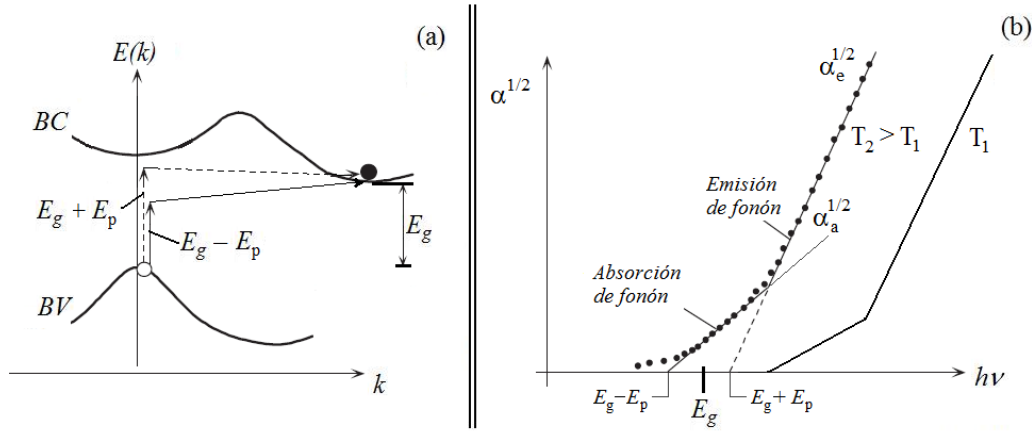
$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (1.6)$$

Tal que:

$$A' \approx \frac{4}{3} \frac{q^2 \left( 2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{5/2}}{nch^2 m_h^* m_e^* h\nu} \quad (1.7)$$

### 1.1.1.3 Transiciones Indirectas

En una transición indirecta desde la banda de valencia a la banda de conducción, se involucra un fonón además del fotón y el electrón, el fonón puede ser absorbido o emitido durante el proceso. La **Figura 1.3 (a)** ilustra el proceso de absorción de fotones a través de transiciones indirectas en donde  $E_p$  es la energía del fonón.



**Figura 1.3:** (a) Diagrama de bandas de un semiconductor ilustrando un caso de transición indirecta. En él se representan los procesos de absorción de luz con emisión de fonón (línea punteada) y absorción de luz con la absorción de fonón (línea continua) (a). Variación de  $\alpha^{1/2}$  en función de la energía del fotón para una transición con emisión y absorción de un fonón (b) [43].

Aunque existe un gran espectro de fonones sólo participan aquellos cuyo momento satisface la regla de selección. El proceso de emisión y absorción del fonón sólo se puede dar simultáneamente cuando la energía del fotón  $h\nu > E_g + E_p$ , entonces el coeficiente de absorción viene dado por

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (1.8)$$

Donde

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{Absorción de fonón}) \quad (1.9)$$

Y

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)} \quad (\text{Emisión de fonón}) \quad (1.10)$$

Los cuales corresponden a los coeficientes de absorción por absorción y emisión del fonón, respectivamente. Para que la transición del par electrón hueco a las bandas de conducción y de valencia se den con absorción o emisión del fonón, la energía del fotón debe cumplir con la relación  $h\nu > E_g - E_p$  para la transición con absorción de fonón y  $h\nu > E_g + E_p$  para la transición con emisión de fonón. La influencia de la temperatura sobre  $\alpha$  se muestra en la

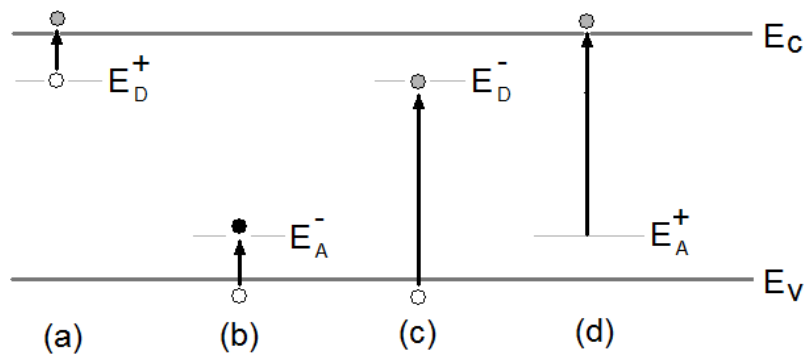
**Figura 1.3** (b), en donde se gráfica  $\alpha^{1/2}$  vs  $h\nu$ . Extrapolando la curva en la zona de alta absorción hacia el eje  $h\nu$  se obtienen los valores  $E_g - E_p$  y  $E_g + E_p$  (valores a partir de los cuales se obtiene la brecha prohibida del material y la energía del fonón). El desplazamiento de las curvas correspondientes a  $T_1$  y  $T_2$ , refleja el efecto de la temperatura sobre las bandas de energía.

### 1.1.2 Absorción por Impurezas

La luz puede ser absorbida por átomos de impurezas (donoras o aceptoras) presentes en el material, proceso en el que posiblemente se originen uno o más de las siguientes transiciones de electrones:

- Entre niveles asociados a impurezas donoras neutras y niveles de la banda de conducción  $\rightarrow$  Transición (a), en la **Figura 1.4**.
- Entre niveles de la banda de valencia y los niveles aceptores  $\rightarrow$  Transición (b)
- Entre niveles de la banda de valencia y los niveles donores  $\rightarrow$  Transición (c)
- Entre niveles aceptores y niveles de la banda de conducción  $\rightarrow$  Transición (d)

El coeficiente de absorción correspondiente a la absorción vía impurezas es mucho menor que el asociado a transiciones directa entre bandas porque la densidad de estados asociada a impurezas es mucho menor que la densidad de estados en las bandas. En transiciones entre niveles de impurezas cercanos a las bandas y las bandas: casos (a) y (b), los electrones conservan su momento, mientras que en las transiciones entre bandas y niveles profundos de impurezas: casos (c) y (d) la conservación del momento se da mediante la absorción o emisión de un fonón [37].



**Figura 1.4:** Diagrama de bandas de energía indicando las posibles transiciones que se presentan cuando la luz es absorbida en impurezas aceptoras y donoras [44].

En materiales semiconductores compensados que contienen tanto impurezas donoras como aceptoras, se puede presentar absorción de la luz involucrando transiciones entre niveles aceptores y niveles donores, ya que en los estados donores pueden estar parcialmente vacíos y los aceptores parcialmente ocupados. Debido a que la interacción electrostática entre impurezas donoras y aceptoras ionizadas depende de la separación, es posible tener una amplia gama de transiciones para las cuales debe ocurrir

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + \frac{q^2}{\epsilon r} \quad (1.11)$$

Donde  $E_D$  y  $E_A$  son las energías de ionización de las impurezas donoras y aceptoras,  $r$  la separación entre donor y aceptor y  $\epsilon$  la constante dieléctrica del material.

## 1.2 Relación entre Constantes Ópticas

### 1.2.1 Coeficiente de Absorción

Una onda plana monocromática de frecuencia  $\omega$  propagándose en la dirección  $\vec{z} = z\hat{k}$  en un medio cuyo índice de refracción  $n^*$  es de la forma  $n - ik$ , se escribe como

$$E(\vec{z}, t) = E_0 \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{z} - \omega t)] \quad (1.12)$$

Donde  $E_0$  es la amplitud de la onda y  $\vec{k}$  es el número de onda en el medio, el cual viene dado por

$$\vec{k} = \omega \sqrt{\epsilon_r} \hat{k} = \frac{\omega}{c} n^* \hat{k} = \frac{2\pi}{\lambda} n^* \hat{k} \quad (1.13)$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda del campo eléctrico en el espacio libre. Por tanto,

$$\vec{k} \cdot \vec{z} = \frac{2\pi}{\lambda} (n - ik)z \quad (1.14)$$

Sustituyendo (1.14) en (1.12) se tiene que

$$\begin{aligned} E(\vec{z}, t) &= E_0 \exp\left[-i\left(\frac{2\pi}{\lambda}(n - ik)z - \omega t\right)\right] \\ E(\vec{z}, t) &= E_0 \exp\left[-i\left(\frac{2\pi n}{\lambda}z - \omega t\right)\right] \cdot \exp\left[-\frac{2\pi k}{\lambda}z\right] \end{aligned} \quad (1.15)$$

Entonces, en la ecuación ( 1.15) se observa que la parte imaginaria del índice de refracción produce como efecto una atenuación en la amplitud de la onda plana a lo largo de la dirección de propagación. En consecuencia, la absorción de la luz por un medio óptico es cuantificada por su coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$ . Éste es definido como la fracción de la intensidad absorbida en una unidad de longitud en el medio. Como la onda se propaga en dirección  $z$  y la intensidad de ésta en la posición  $z$  es  $I(z)$  entonces la variación en una disminución en la intensidad con una pequeña variación  $dz$  es dado por [38 - 40]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{I(z)} \frac{d[I(z)]}{dz} \quad (1.16)$$

Siendo

$$I(z) = I_0 \exp[-\alpha(h\nu) z] \quad (1.17)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad de la onda en  $z=0$ . La ecuación de arriba predice que la intensidad de la onda electromagnética en el interior del material decrece exponencialmente, entonces teniendo en cuenta que la intensidad óptica es proporcional al cuadrado del campo eléctrico, se tiene que:

$$I(z) = E(\vec{z}, t) \cdot E^*(\vec{z}, t) = E_0^2 \exp\left[-\frac{4\pi k}{\lambda} z\right] \quad (1.18)$$

Por tanto, al comparar ( 1.17) y ( 1.18) se tiene que:

$$\alpha(h\nu) = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (1.19)$$

La relación de arriba, muestra que el coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  depende de la parte imaginaria del índice de refracción es decir, del coeficiente de extinción  $k$ .

### 1.2.2 Índice de Refracción

Una de las constantes ópticas más importantes de un material es su índice de refracción, el cual en general, depende de la longitud de onda de la onda electromagnética, a través de la relación llamada dispersión. En particular, el índice de refracción  $n$  de un medio óptico o dieléctrico, es el cociente de la velocidad de la luz  $c$  en el vacío y su velocidad  $v$  en el medio

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.20)$$

Y éstas se definen como



$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = 3 \times 10^8 \frac{m}{s} \quad (1.21)$$

Y

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon \mu}} \quad (1.22)$$

Donde  $\varepsilon_0$  y  $\varepsilon$  son las permitividades eléctricas y  $\mu_0$  y  $\mu$  son las permeabilidades magnéticas en el vacío y el medio, respectivamente. Sustituyendo (1.21) y (1.22) en (1.20) se obtiene que

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{\varepsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \quad (1.23)$$

Donde  $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$  es la constante dieléctrica estática o permitividad relativa y  $\mu_r = \mu / \mu_0$  es la permeabilidad relativa. En medios no magnéticos se tiene que  $\mu_r = 1$ , por tanto, el índice de refracción de la ecuación (1.23) es igual a  $n = \sqrt{\varepsilon_r}$ , el cual es muy útil en relacionar las propiedades dieléctricas a las propiedades ópticas del material para alguna frecuencia de interés particular. Como  $\varepsilon_r$  depende de la longitud de onda de la luz, el índice de refracción  $n$  también depende de ésta, por lo que esta dependencia es llamada *dispersión*. En éstos materiales, el índice de refracción viene dado por una función compleja de la frecuencia de la onda de luz. El índice de refracción complejo, denotado usualmente por  $n^*$ , con  $n$  como su parte real y  $k$  su parte imaginaria llamada coeficiente de extinción es relacionada a la permitividad relativa compleja  $\varepsilon_r = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r$  por

$$n^* = n - ik = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{\varepsilon'_r - i\varepsilon''_r} \quad (1.24)$$

Tal que,

$$\varepsilon'_r = n^2 - k^2 \quad \text{y} \quad \varepsilon''_r = 2nk \quad (1.25)$$

De esta manera es posible obtener la parte real ( $n$ ) e imaginaria ( $k$ ) del índice de refracción de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
n^2 - k^2 &= (n+k)(n-k) \\
\varepsilon_r'^2 &= (n^2 + k^2 + 2nk)(n^2 + k^2 - 2nk) \\
\varepsilon_r''^2 &= (n^2 + k^2)^2 - (2nk)^2 = (n^2 + k^2)^2 - \varepsilon_r''^2 \\
\Rightarrow \\
n^2 + k^2 &= \sqrt{(\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2)}^2
\end{aligned} \tag{1.26}$$

Y al combinar ( 1.26) y ( 1.25) se tiene

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2)} + \varepsilon_r'} \tag{1.27}$$

Y

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2)} - \varepsilon_r'} \tag{1.28}$$

### 1.2.3 Relaciones de Kramers-Kronig

Definimos como constante dieléctrica compleja o permitividad relativa compleja a  $\varepsilon_r = (n^*)^2 = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r''$ , la cual depende de la frecuencia  $\omega$  de la onda electromagnética. La parte real  $\varepsilon_r'$  e imaginaria  $\varepsilon_r''$ , respectivamente, son interdependientes de acuerdo a las relaciones de Kramers-Kronig [1-21]:

$$\varepsilon_r'(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_r''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{1.29}$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_r'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{1.30}$$

Donde  $\omega'$  es la variable de integración y  $P$  es el valor principal de la integral de Cauchy [6-12, 21] definida por:

$$P \int_0^\infty \equiv \lim_{a \rightarrow 0} \left( \int_0^{\omega-a} + \int_{\omega+a}^\infty \right) \tag{1.31}$$

Del mismo modo, se pueden encontrar las expresiones de la parte real  $n(\omega)$  e imaginaria  $k(\omega)$  del índice complejo de refracción, sustituyendo ( 1.29) y ( 1.30) en las definiciones ( 1.27) y ( 1.28), tal que se obtiene [7 - 9]:

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{k(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad y \quad k(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{n(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \tag{1.32}$$

### 1.2.4 Dispersión

Se define dispersión como la variación de las propiedades ópticas de un material con una función de la frecuencia  $\omega$  de la onda electromagnética que interacciona sobre éste. Cuando un material dieléctrico se somete a un campo eléctrico  $E$ , la distribución de la carga en sus átomos se ve afectada y se polariza [1 - 21]. El momento dipolar resultante por unidad de volumen está dado por [45]:

$$P = (\varepsilon - \varepsilon_0)E \quad (1.33)$$

Donde  $\varepsilon$  y  $\varepsilon_0$  son la permitividad eléctrica del medio y del vacío, respectivamente. La polarización del material puede tener lugar mediante dos mecanismos:

1. En moléculas que tienen enlaces polares, la distribución de carga de enlace es no uniforme, así en presencia de un campo eléctrico  $E$ , los dipolos se orientan sobre sí mismos y se produce una polarización, cuya orientación va en dirección del enlace.
2. En átomos y moléculas no polares, así en presencia de un campo eléctrico  $E$  se produce una polarización condicionada por la dirección de  $E$ , pero sin coincidir necesariamente con ella.

La polarización afecta a: los electrones de los átomos y/o moléculas ó a los enlaces entre moléculas y/o átomos (grupos iónicos). Por lo general, las moléculas y grupos iónicos sólo pueden polarizarse si la frecuencia del campo eléctrico es muy pequeña (longitudes de onda largas), debido a su elevada inercia. Mientras que, para frecuencias altas sólo los electrones pueden seguir las oscilaciones del campo eléctrico, de manera que éstos contribuyen en el valor de la constante dieléctrica. Así, los electrones en cada orbital de un átomo se pueden considerar como una nube electrónica en equilibrio alrededor del núcleo. Al desplazar la nube electrónica de su posición de equilibrio y suponiendo que el desplazamiento ocurre a lo largo del eje  $x$ , entonces una fuerza restauradora  $F = -kx$  devolverá al sistema a su posición de equilibrio. Además, sin la presencia de un campo eléctrico externo la nube electrónica oscilará alrededor de la posición de equilibrio con una frecuencia natural (o resonante)  $\omega_0$  definida como

$$\omega_0 = \left( \frac{k}{m_e} \right)^{1/2} \quad (1.34)$$

Donde  $m_e$  es la masa del electrón. Entonces, un material se puede considerar como un conjunto de átomos polarizables de tamaño pequeño en relación con la longitud de onda de la radiación incidente. Al incidir la luz sobre este medio, cada átomo se comporta como un oscilador controlado directamente por el campo eléctrico, el cual es función del tiempo  $E(t)$ . La fuerza que ejerce este campo sobre un electrón de carga  $q_e$  es

$$F_e = q_e E(t) = q_e E_0 \cos \omega t \quad (1.35)$$

Por tanto, a partir de la 2ª ley de Newton se deduce la ecuación de movimiento que gobierna el desplazamiento  $x$  del electrón siendo igual a

$$q_e E_0 \cos \omega t - m_e \omega_0^2 x = m_e \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (1.36)$$

Al oscilar el electrón con la misma frecuencia que  $E(t)$ , se puede proponer la siguiente expresión de su oscilación:  $x(t) = x_0 \cos \omega t$ , donde  $x_0$  es la amplitud de oscilación. De manera que, al sustituir en (1.36), se deduce que:

$$x(t) = \frac{q_e E_0 \cos \omega t}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} = \frac{q_e}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} E(t) \quad (1.37)$$

Que representa el desplazamiento relativo entre la nube electrónica y el núcleo positivo. Por tanto, de esta expresión se concluye que:

3. En ausencia de un campo eléctrico externo dependiente del tiempo, es decir, para  $\omega=0$ , el oscilador vibra a su frecuencia de resonancia  $\omega_0$ .
4. Si la frecuencia  $\omega$  de la onda incidente es:  $\omega < \omega_0$ , significa que el oscilador sigue la frecuencia del campo aplicado y por tanto  $E(t)$  y  $x(t)$  están en fase.
5. Si la frecuencia  $\omega$  de la onda incidente es:  $\omega > \omega_0$ , significa que el desplazamiento  $x(t)$  del oscilador se hace en dirección opuesta a la fuerza aplicada  $F_e = q_e E(t)$  y por tanto  $E(t)$  y  $x(t)$  no están en fase.

El momento de dipolo en el material es la carga  $q_e$  por su desplazamiento, y si dentro de él hay  $N$  electrones por unidad de volumen, la polarización (es decir, la densidad de momentos de dipolo) es igual a:

$$P = q_e N x \quad (1.38)$$

Y a partir de (1.37), la polarización es igual a

$$P(t) = \frac{q_e^2 N}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} E(t) \quad (1.39)$$

Expresión que sustituida en ( 1.33), da

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \varepsilon_0) &= \frac{q_e^2 N}{m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} \\ \Rightarrow \\ \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} &= 1 + \frac{q_e^2 N}{\varepsilon_0 m_e (\omega_0^2 - \omega^2)} \end{aligned} \quad (1.40)$$

Se tiene que el índice de refracción complejo  $n^*$  dado por ( 1.24) depende de  $\varepsilon_r$ , de manera que la ecuación que describe la dispersión de  $n^*$  en función de la frecuencia  $\omega$  es

$$n^{*2}(\omega) = 1 + \frac{q_e^2 N}{\varepsilon_0 m_e} \left( \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \quad (1.41)$$

Por tanto, según esta expresión se tiene que:

6. Para frecuencias mayores a la de resonancia,  $\omega_0^2 - \omega^2 < 0$ , el 2° término de la expresión de la dispersión es negativo y por tanto el índice de refracción  $n^*(\omega) < 1$ . Así, el oscilador oscila en oposición de fase con la fuerza que lo produce.
7. Para frecuencias menores a la de resonancia,  $\omega_0^2 - \omega^2 > 0$ , el 2° término de la expresión de la dispersión es positivo y por tanto el índice de refracción  $n^*(\omega) > 1$ . Así, la polarización eléctrica está en fase con la fuerza que lo produce.

De hecho, un medio óptico en la realidad tiene varias frecuencias resonantes. Esto se debe a que en el material no todos los electrones ligados al átomo son idénticos y no todos oscilan a la misma frecuencia. Por esta razón, la relación de dispersión ( 1.41) puede ser modificada al considerar a  $f_j$  como la fracción de átomos cuyas frecuencias características son  $\omega_{0j}$  en las que se puede absorber o emitir radiación donde  $j = 1, 2, 3, 4, \dots$ , la cual está dada por la siguiente expresión:

$$n^{*2}(\omega) = 1 + \frac{q_e^2 N}{\varepsilon_0 m_e} \sum_j \left( \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2} \right) \quad (1.42)$$

En donde el término  $f_j$  satisface  $\sum_j f_j = 1$  y por tanto son factores de proporcionalidad. En consecuencia, cuando  $\omega = \omega_{0j}$ ,  $n^*(\omega)$  es discontinuo, es decir, se produce un término con un cero en el denominador y para valores muy cercanos a  $\omega_{0j}$ ,  $n^*(\omega)$  toma un valor casi infinito. Este hecho es contradictorio a los datos experimentales para los que  $n^*(\omega)$  aumenta para frecuencias  $\omega = \omega_{0j}$ , en donde  $n^*(\omega)$  no es ni infinito ni discontinuo. Esto se debe a que no se ha considerado el efecto de la amortiguación del oscilador debido a la proximidad de otros átomos, cuya presencia implica cierta fricción que trae como consecuencia que parte de la energía se convierta en calor. La fuerza de amortiguamiento, la cual es igual a

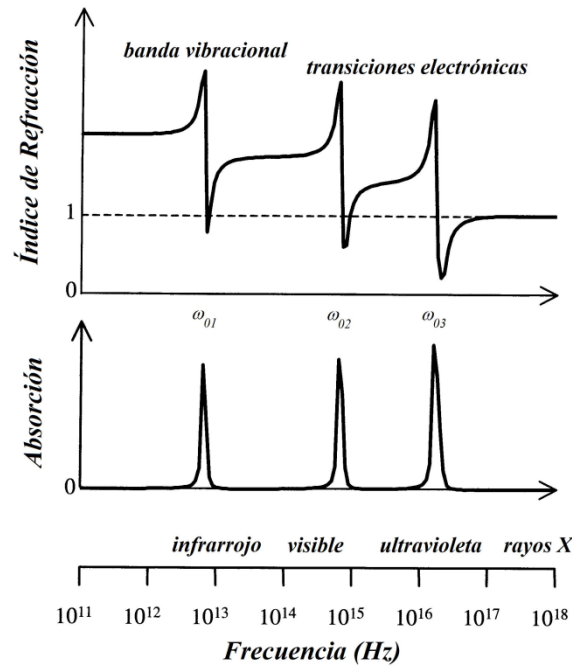
$$F_a = m_e \gamma \frac{dx}{dt} \quad (1.43)$$

Siendo  $\gamma$  el factor de amortiguamiento,  $m_e$  la masa del electrón y  $\frac{dx}{dt}$  la velocidad de la oscilación. Por tanto, (1.42) queda expresada como

$$n^{*2}(\omega) = 1 + \frac{q_e^2 N}{\epsilon_0 m_e} \sum_j \left( \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \right) \quad (1.44)$$

Expresión en la cual el denominador no llega a ser nunca cero, aunque  $\omega = \omega_{0j}$ . En consecuencia:

8. Para la región cercana a  $\omega = \omega_{0j}$  y  $\omega$  crecientes, mientras se acerca a  $\omega_{0j}$ , el término  $\omega_0^2 - \omega^2$  decrece y por tanto  $n^*(\omega)$  crece gradualmente de forma continua con la frecuencia y es lo que se denomina *dispersión normal* [46].
9. Cuando  $\omega$  se acerca a la frecuencia de resonancia  $\omega_{0j}$ , los osciladores entran en resonancia, sus amplitudes crecen significativamente y esto se traduce en una radiación incidente amortiguada cuya absorción es fuerte. Para  $\omega = \omega_{0j}$ , el factor de amortiguamiento es dominante y por esto estas regiones del espectro se les llama bandas de absorción tal que la dispersión es llamada *dispersión anómala* [46].



**Figura 1.5:** Relaciones de dispersión característica en el modelo de dipolo para un sólido cuyas tres frecuencias de resonancias son respectivamente  $\omega_{01}=4\times 10^{13}$  Hz,  $\omega_{02}=4\times 10^{15}$  Hz y  $\omega_{03}=1\times 10^{17}$  Hz para la región espectral comprendida entre el infrarrojo y los rayos X [44].

En la **Figura 1.5** se observa la curva de dispersión de un sólido el cual tiene tres bandas de absorción características, dos de las cuales corresponden a transiciones electrónicas y ocurren en el visible ( $\omega_{02}=4\times 10^{15}$  Hz) y en el ultravioleta ( $\omega_{03}=1\times 10^{17}$  Hz) y la tercera la cual corresponde a la banda vibracional del sólido en el infrarrojo ( $\omega_{01}=4\times 10^{13}$  Hz). A continuación, se presenta una gráfica del índice de refracción en función de la frecuencia de resonancia

Es fácil ver que la fracción mayoritaria de electrones de acuerdo a la ecuación ( 1.44) la dan precisamente los electrones ópticos cuyas frecuencias de resonancias corresponden a las transiciones electrónicas en el sólido [44].

### 1.2.5 Coeficiente de Reflexión

Por lo general, la reflexión de la luz ocurre en la interfaz entre dos materiales ópticos con diferentes índices de refracción. Cuando una onda electromagnética incide normalmente en un medio dieléctrico, el coeficiente de reflexión  $r$  viene dado por [6-18]

$$r = \frac{1 - n^*}{1 + n^*} = \frac{1 - n + ik}{1 + n - ik} \quad (1.45)$$

Siendo la reflectancia  $R$ , definida como el cociente entre  $I_0$  y  $I_r$  los cuales corresponden a la irradiancia o densidad de flujo radiante incidente y reflejada de la onda de luz, respectivamente. Por tanto,  $R$  se define a partir del coeficiente de reflexión como

$$R = \frac{I_r}{I_0} = |r|^2 = \left| \frac{1 - n + ik}{1 + n - ik} \right|^2 = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 - k^2} \quad (1.46)$$

Cuando  $k = 0$  es decir, en el rango transparente entonces se tiene que:

$$R = \frac{(1 - n)^2}{(1 + n)^2} \quad (1.47)$$

Si  $n = 0$ ,  $R = 1$  entonces el material no es más que un semiconductor en el que la luz es totalmente reflejada. En ambos casos, cuando  $n$  ó  $k$  son nulos, se requiere que  $\varepsilon_r'' = 0$  es decir, que el medio no tenga pérdidas. Si  $\varepsilon_r''$  no es cero, el material o es perfectamente transparente o perfectamente reflectivo y la radiación experimenta pérdidas. Estas pérdidas se manifiestan a través del coeficiente de absorción  $\alpha(h\nu)$  como se vió en (1.19). Cuando  $\varepsilon_r''$  toma un valor grande, las ecuaciones (1.27) y (1.28) muestran que  $n$  y  $k$  pueden ambos ser grandes y cercanamente iguales. En este caso, la reflectancia  $R$  se aproxima a la unidad [45].

### 1.2.6 Transmisión

Al considerar dos interfaces, la transmisión de la luz a través de éstas se define a partir del coeficiente de transmisión el cual se define como

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1.48)$$

Donde  $I_0$  y  $I_t$  son respectivamente, la irradiancia o densidad de flujo radiante incidente y transmitida de la onda de luz. En general, para un medio isotrópico se define a la irradiancia como

$$I \left[ \frac{W}{m^2} \right] = \frac{c\varepsilon_0}{2} |\vec{E}|^2 = \frac{c\varepsilon_0}{2} E_0^2 \quad (1.49)$$



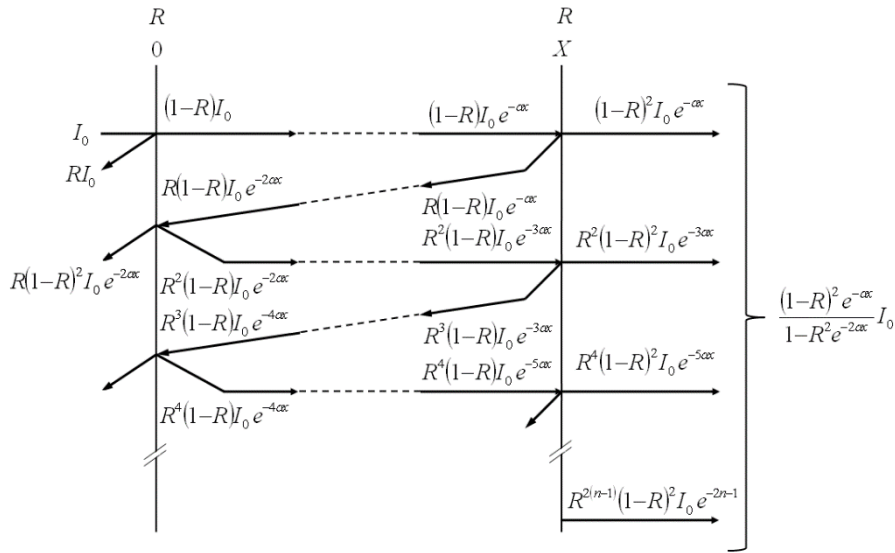
Si entre las dos interfaces se encuentra un medio absorbente el cual tiene un espesor  $x$ , coeficiente de absorción  $\alpha$  y una reflectancia  $R$  entonces la irradiancia que atraviesa la primera interface es

$$T_1 = \frac{I_1}{I_0} = (1 - R)I_0 \quad (1.50)$$

La irradiancia que llega a la segunda interface es

$$T_2 = \frac{I_2}{I_0} = (1 - R)I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1.51)$$

Y tan sólo una fracción  $(1 - R)(1 - R)I_0 \exp(-\alpha x)$  emerge [6 - 18]. La porción internamente reflejada sale eventualmente, pero considerablemente atenuada. Estas múltiples reflexiones se observan en la **Figura 1.6**.



**Figura 1.6:** Cantidad de flujo de energía en un sistema el cual permite múltiples reflexiones internas [43].

El resultado final es que la transmisión total está dada por

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha x)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha x)} \quad (1.52)$$

Cuando el producto de  $\alpha x$  es grande, uno puede despreciar el segundo término en el denominador y se tiene que

$$T \approx (1 - R)^2 \exp(-\alpha x) \quad (1.53)$$

Si  $R$  y  $x$  son conocidos, ( 1.53) puede ser solucionada para  $\alpha$  . Si  $R$  y  $x$  no son conocidos, uno puede medir la Transmitancia de dos muestras teniendo diferentes espesores  $x_1$  y  $x_2$ . Entonces  $\alpha$  es obtenido de

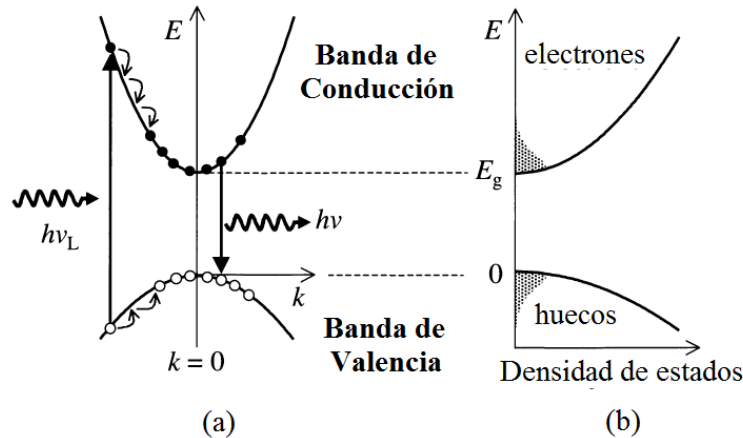
$$\frac{T_1}{T_2} \approx \exp [\alpha(x_2 - x_1)] \quad ( 1.54)$$

Nótese que de ( 1.50) y ( 1.51) no es necesario conocer  $I_0$  para usar ( 1.54), en donde uno puede reemplazar  $T_1 / T_2$  por  $I_1 / I_2$  .

### 1.3 Emisión de luz en un sólido: Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia se considera como el proceso por el cual un material emite luz cuando este se encuentra bajo una excitación óptica. En esta sección en particular se considerará la re-emisión de la luz por luminiscencia interbanda después de que un semiconductor de gap directo se excita con un fotón de luz con energía mayor que  $E_g$  ó brecha de energía del semiconductor.

En la **Figura 1.7** (a) se muestra el diagrama de banda correspondiente al proceso de fotoluminiscencia de un semiconductor de gap directo.



**Figura 1.7:** Diagrama de bandas para el proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor de gap directo el cual ocurre después de la excitación de energía  $h\nu_L$  (a). Densidad de estados y niveles ocupados por los electrones y los huecos después de la excitación óptica (b) [44].

Los fotones de luz son absorbidos de una fuente de excitación. La recombinación de electrones se produce desde la banda de conducción a la banda de valencia. Esto será posible si la energía  $h\nu_L$  de la fuente se elige de manera que esta sea mayor que  $E_g$ . De la **Figura 1.7**

(a) se observa que los electrones son inicialmente creados en estados en lo alto de la banda de conducción. Los electrones no se quedan en estos estados iniciales por mucho tiempo, ya que pueden perder energía muy rápidamente mediante la emisión de fonones. Este proceso es indicado mediante la cascada de transiciones dentro de la banda de conducción, **Figura 1.7 (a)**. Cada decaimiento corresponde a la emisión de un fonón con la energía y momento exactos para satisfacer la ley de conservación. El acoplamiento electrón-fonón en la mayoría de los sólidos es muy fuerte y estos eventos de dispersión tienen lugar en escalas de tiempo tan cortos como  $\sim 10^{-13}$  s. Esto es mucho más rápido que los tiempos de vida de radiación, los cuales están en el rango de los nanosegundos y por tanto los electrones son capaces de relajarse en la parte inferior de la banda de conducción mucho antes de que hayan tenido tiempo para emitir fotones. Las mismas condiciones se aplican a la relajación de los huecos en la banda de valencia.

Después de que los electrones y los huecos se han relajado en la medida de lo que puedan por emisión de fonones, deben esperar en la parte inferior de las bandas hasta que puedan emitir un fotón o recombinarse no-radiativamente. Esto deja tiempo para formar las distribuciones térmicas como se muestra en la **Figura 1.7 (b)**. La parte sombreada indica los estados disponibles ocupados. Estos factores de ocupación pueden ser calculados mediante la aplicación de la física estadística de las distribuciones de electrones y huecos.

Las distribuciones de los electrones y huecos excitados ópticamente en sus bandas se pueden calcular con la estadística de Fermi - Dirac. La densidad total  $N_e$  del número de electrones se determina por la potencia de la fuente de iluminación y deberá cumplir la siguiente ecuación:

$$N_e = \int_{E_g}^{\infty} g_c(E) f_e(E) dE \quad (1.55)$$

Donde  $g_c(E)$  es la densidad de estados en la banda de conducción la cual se expresa de la siguiente forma:

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (1.56)$$

Y  $f_e(E)$  es la distribución de Fermi - Dirac de los electrones. A una temperatura T ésta es de la forma

$$f_e(E) = \left[ \exp\left(\frac{E - E_F^c}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (1.57)$$

Se debe tener en cuenta que se ha adicionado el superíndice “c” para la energía del nivel de Fermi  $E_F$ , para indicar que sólo aplica a los electrones en la banda de conducción. Esto es necesario porque el semiconductor se encuentra en un estado de cuasi-equilibrio en el que no hay un único nivel de Fermi y los electrones y los huecos tienen diferentes niveles de Fermi. Las integrales de Fermi se pueden colocar en una forma más adecuada cambiando las variables de tal manera que la densidad total  $N_e$  del número de electrones se puede escribir como se muestra a continuación combinando las ecuaciones de la (1.55) a la (1.57)

$$N_e = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \left[ \exp\left(\frac{E - E_F^c}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (1.58)$$

Donde  $E_F^c$  es ahora relativo a la parte inferior de la banda de conducción. De la misma manera se puede escribir la densidad total  $N_h$  del número de huecos como

$$N_c = \int_0^\infty \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \left[ \exp\left(\frac{E - E_F^v}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (1.59)$$

Donde  $E_F^v$  corresponde a la parte superior de la banda de valencia. Nótese que  $N_e$  debe ser igual a  $N_c$  debido a que el proceso de foto-excitación crea el mismo número de electrones y huecos.

Las ecuaciones (1.58) y (1.59) pueden ser usadas para determinar las energías de Fermi tanto de electrones como de huecos para una densidad de portadores dada.

Para una densidad de portadores baja, la distribución de electrones y huecos se describirán por la estadística clásica. Las distribuciones mostradas en la **Figura 1.7** (b) son dibujadas para este límite. En esta situación, los niveles ocupados son pocos y por tal razón el factor +1 de la ecuación (1.57) puede ser suprimido, así la ocupación está descrita por la estadística de Boltzmann tal que:

$$f_e(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (1.60)$$

Las ecuaciones ( 1.60) será válida para los electrones si  $E_F^C$  es grande y negativa. Por tanto, la intensidad luminiscente podrá escribirse como

$$I(E) \propto (E - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{E - E_g}{k_B T}\right) \quad (1.61)$$

El espectro de luminiscencia descrito por la ecuación anterior ( 1.61) se eleva cuando  $E = E_g$  y luego cae exponencialmente [44].

## 1.4 Propiedades de Transporte en Semiconductores

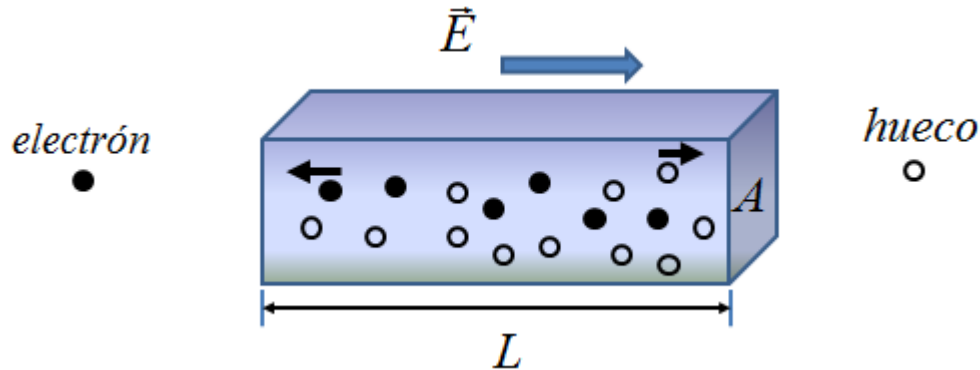
El transporte de carga en materiales semiconductores está regido por los fenómenos de arrastre y difusión. En ambos fenómenos el estudio de transporte eléctrico se hace a través de la densidad de corriente  $J$ .

### 1.4.1 Conducción por arrastre

El movimiento de partículas cargadas por efecto de un campo eléctrico se denomina arrastre y da lugar a una corriente eléctrica. La fuerza que experimentan los portadores de carga por acción del campo eléctrico  $\vec{E}$ , se define como

$$\vec{F} = m^* \vec{a} = q\vec{E} \quad (1.62)$$

Donde  $m^*$  es la masa efectiva de los portadores de carga. La fuerza actuando sobre los portadores de carga tiende a acelerar los huecos, con carga  $+q$  en la dirección del campo eléctrico y a los electrones, con carga  $-q$  en la dirección contraria (**Figura 1.8**).



**Figura 1.8:** Arrastre de portadores de carga al aplicar un campo eléctrico a un semiconductor [47].

La aceleración es frecuentemente interrumpida por efectos de dispersión, colisiones entre portadores y átomos de la red. El resultado es un movimiento neto a lo largo de la dirección del campo, pero de manera no-continua, involucrando períodos frecuentes de aceleración y la subsecuente desaceleración por la colisión [47].

En promedio, el movimiento de todos los portadores puede describirse por medio de una velocidad de arrastre  $\bar{v}$ . La velocidad de arrastre para los electrones ( $n$ ) y huecos ( $p$ ) en un semiconductor debido al campo eléctrico, se define respectivamente como

$$v^n = \frac{-eE}{m_n^*} \tau_n = -\mu_n E \quad (1.63)$$

$$v^p = \frac{+eE}{m_p^*} \tau_p = +\mu_p E \quad (1.64)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $m_n^*$  y  $m_p^*$  son las masa efectivas,  $\tau_n$  y  $\tau_p$  son los tiempo entre colisión y colisión y  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son las movilidades de los portadores. La movilidad de los portadores de carga define lo bien que éstos se mueven en un semiconductor, como resultado de la fuerza de un campo eléctrico.

El movimiento de arrastre de los portadores como respuesta a un campo eléctrico aplicado es realmente superpuesta sobre el movimiento térmico de los portadores, el cual es completamente aleatorio. Sin embargo, el movimiento térmico en promedio no da lugar a un transporte neto de carga y puede ser despreciado.

La densidad de corriente de arrastre  $J_a$ , originada por el movimiento de los portadores de carga es igual a:

$$J_a = \frac{I_a}{A} = qNv \quad (1.65)$$

Donde  $N$  representa la concentración de portadores por unidad de volumen,  $A$  el área transversal del semiconductor e  $I_a$  la corriente de arrastre. Como en el semiconductor tanto electrones como huecos se encuentran presentes, la densidad de corriente total por arrastre  $\vec{J}_a$ , es la suma de la densidad de corriente debida a los electrones,  $\vec{J}_a^n$  más la de los huecos,

$\bar{J}_a^p$ . Así, al sustituir las ecuaciones de velocidad de arrastre se llega a que la densidad de corriente depende del campo eléctrico aplicado y de la suma de conductividades  $\sigma$  debidas a los portadores de carga como se muestra a continuación

$$\begin{aligned} J_a &= J_a^n + J_a^p \\ J_a &= (-en)(-\mu_n E) + (+ep)(+\mu_p E) \\ J_a &= (en\mu_n + ep\mu_p)E \\ J_a &= (\sigma_n + \sigma_p)E = \sigma_T E \end{aligned} \quad (1.66)$$

Donde  $\sigma_T$  es la conductividad total en el semiconductor. Al sustituir (1.66) en (1.65) se tiene

$$J_a = \frac{I_a}{A} = \sigma_T E \quad (1.67)$$

Donde

$$I_a = A\sigma_T E \quad (1.68)$$

De acuerdo a la ley de Ohm, la resistencia  $R$  es la razón entre el voltaje aplicado y la corriente de arrastre producida en el semiconductor [48]. Por otro lado, el voltaje es igual al producto entre el campo eléctrico y la longitud del semiconductor, donde matemáticamente se expresa como:

$$R = \frac{V}{I_a} = \frac{EL}{\bar{I}_a} \quad (1.69)$$

Sustituyendo (1.68) en (1.69) se tiene que:

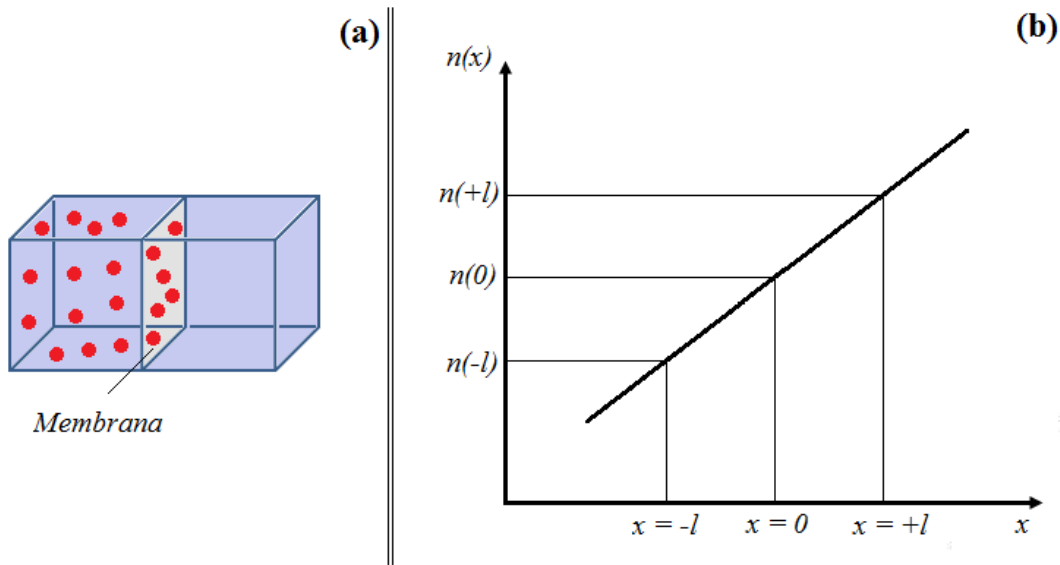
$$R = \frac{EL}{A\sigma_T E} = \frac{1}{\sigma_T} \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{A} \quad (1.70)$$

Entonces, la resistencia  $R$  en el semiconductor depende del área transversal  $A$ , la longitud  $L$  de este y  $\rho$  la resistividad del material.

### 1.4.2 Conducción por difusión

El segundo mecanismo que afecta el transporte eléctrico en un semiconductor es el debido a la difusión de portadores. Este fenómeno se debe a que en el material se origina una variación espacial de la concentración de los portadores de carga [47].

Se puede considerar un ejemplo de la física clásica en la que se divide un contenedor en dos partes por una membrana, como se muestra en la **Figura 1.9** (a). El lado izquierdo contiene moléculas de gas a una temperatura particular y el lado derecho está vacío inicialmente. Las moléculas de gas están en continuo movimiento térmico aleatorio de modo que cuando la membrana se rompe, las moléculas de gas fluyen al lado derecho del contenedor. La difusión es el proceso por el cual las partículas fluyen desde una región de alta concentración hacia una región de baja concentración. Si las moléculas de gas están cargadas eléctricamente, el flujo neto de carga  $f$  resultaría en una densidad de corriente de difusión  $J_d$ , es decir:  $J_d = qf$ .



**Figura 1.9:** Contenedor dividido por una membrana en un plano (a). Concentración de electrones  $n(x)$  en función de la distancia  $x$  (b) [47].

Para comenzar a entender el proceso de difusión en un semiconductor, se considera el siguiente análisis simplificado. Si se supone que una concentración de electrones  $n(x)$  varía en una dimensión como se muestra en la **Figura 1.9** (b) y la temperatura se asume uniforme de modo tal que, la velocidad térmica media  $v_{th}$  de los electrones es independiente de  $x$ , se podrá determinar la densidad de corriente  $J$ . Para esto, primero se determinará el flujo neto de electrones  $f_n$  por unidad de tiempo y por unidad de área a través del plano en  $x=0$ . Si la distancia  $l$  mostrada en la **Figura 1.9** (b) es el camino libre medio de un electrón, que es la distancia promedio que viaja un electrón entre colisiones,  $(l = v_{th} \tau_c)$ , la probabilidad de que un electrón se mueva hacia la izquierda en  $x=-l$  es la misma que lo haga hacia la derecha. De



la misma manera, en un tiempo  $\tau_c$  la mitad de ellos habrá atravesado el plano  $x=0$ . Así, el flujo promedio de electrones que atraviesen el plano  $x = 0$  desde la izquierda será:

$$f_{i \rightarrow d} = \frac{1}{2} \left( \frac{n(-l)l}{\tau_c} \right) = \frac{1}{2} n(-l) v_{th} \quad (1.71)$$

Análogamente, los que lo hacen desde la derecha

$$f_{d \rightarrow i} = \frac{1}{2} n(l) v_{th} \quad (1.72)$$

Y el flujo neto queda,

$$f_n = f_{i \rightarrow d} - f_{d \rightarrow i} = \frac{1}{2} v_{th} (n(-l) - n(l)) \quad (1.73)$$

Si la concentración de electrones se expande en una serie de Taylor en  $x=0$ , manteniendo solo los dos primeros términos de la serie, la ecuación (1.73) puede escribirse como

$$\begin{aligned} f_n &= \frac{1}{2} v_{th} \left\{ \left( n(0) - l \frac{dn}{dx} \right) - \left( n(0) + l \frac{dn}{dx} \right) \right\} \\ f_n &= -v_{th} l \frac{dn}{dx} \end{aligned} \quad (1.74)$$

Entonces, la densidad de corriente para los electrones en una dirección es igual a

$$\begin{aligned} J_d^n &= -e f_n = -e \left( -v_{th} l \frac{dn}{dx} \right) \\ J_d^n &= e \left( v_{th} l \frac{dn}{dx} \right) \\ J_d^n &= e D_n \frac{dn}{dx} \end{aligned} \quad (1.75)$$

Análogamente, para los huecos la densidad de corriente en una dirección es

$$\begin{aligned} J_d^p &= +e f_p = +e \left( -v_{th} l \frac{dp}{dx} \right) \\ J_d^p &= -e \left( v_{th} l \frac{dp}{dx} \right) \\ J_d^p &= -e D_p \frac{dp}{dx} \end{aligned} \quad (1.76)$$

Entonces, se tienen cuatro posibles mecanismos que contribuyen a la densidad de corriente en un semiconductor [47]. La componen el arrastre y la difusión de electrones y el arrastre la

difusión de huecos, por tanto la densidad de corriente total es la suma de los cuatro componentes, y para el caso unidimensional

$$J = en\mu_n E_x + ep\mu_p E_x + eD_n \frac{dn}{dx} - eD_p \frac{dp}{dx} \quad (1.77)$$

Esta ecuación puede ser generalizada a tres dimensiones como

$$J = en\mu_n E + ep\mu_p E + eD_n \nabla n - eD_p \nabla p \quad (1.78)$$

## 1.5 Fotoconductividad

El principio básico implicado en la fotoconductividad ocurre cuando un fotón de luz incide sobre un semiconductor de manera tal que se crean electrones y huecos en el material siempre y cuando la energía del fotón sea mayor a la brecha o energía gap del semiconductor. Como resultado se produce una mejora en la conductividad eléctrica del material. Este fenómeno se conoce como fotoconductividad intrínseca. También, es posible observar la fotoconductividad cuando la energía del fotón coincide con la energía de ionización de las impurezas creando portadores adicionales y por tanto observando un aumento en la conductividad. Este fenómeno se llama fotoconductividad extrínseca [49].

En un material homogéneo, la conductividad es expresada como:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.79)$$

Donde  $e$  es la carga del electrón,  $n$  y  $p$  son las densidades de electrones y huecos libres y  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son sus movilidades, respectivamente. Bajo condiciones de equilibrio  $n$  y  $p$  son uniformes en todo el material.

La fotoconductividad  $\Delta\sigma$  se define [50] como el incremento de la conductividad que ocurre en un semiconductor bajo una excitación óptica. Cuando la energía de la luz alcanza un valor cercano a la energía gap del semiconductor, la conductividad aumenta una cantidad  $\Delta\sigma$ , esto debido a la densidad de portadores libres  $\Delta n$  y  $\Delta p$  generados tal que:

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (1.80)$$

En un tratamiento básico de la fotoconductividad en un semiconductor unipolar, generalmente es considerado el transporte de los portadores mayoritarios, así que para el caso de un semiconductor tipo n son los electrones los que se mueven y para un semiconductor tipo p lo hacen los huecos. Por otro lado, se supone la neutralidad de carga que se consigue durante el proceso de iluminación, es decir  $\Delta n = \Delta p$ . El exceso de portadores foto-generados en un semiconductor es típicamente un orden de magnitud más bajo que sus densidades en oscuro es decir,  $\Delta p \ll p$  y  $\Delta n \ll n$ . Para el caso contrario, esto ocurre en un semi-aislante en el que la cantidad de portadores de exceso es mucho más grande que la densidad en oscuro. La densidad de fotoportadores depende de los tiempos de vida  $\tau_n$  y  $\tau_p$  de acuerdo a la siguiente relación

$$\Delta n = G \tau_n, \quad \Delta p = G \tau_p \quad (1.81)$$

Donde  $G$  es el número de pares electrón-hueco generados por la luz por unidad de volumen y de tiempo. El parámetro  $G$  está relacionado con la intensidad de la luz  $I(\lambda)$  con que se excita el material y el coeficiente de absorción  $\alpha(\lambda)$ . La respuesta espectral es por lo tanto función de  $\lambda$  y es sensiblemente grande cuando la energía de la luz se acerca al gap y decrece para longitudes de onda largas. Teniendo en cuenta la ecuación (1.17),  $G$  puede ser expresado como

$$G = \alpha \beta I \quad (1.82)$$

Donde  $\beta$  corresponde al par de portadores generados por cada fotón (típicamente  $\beta < 1$ ). La variación de la fotoconductividad puede ser finalmente expresada por la relación

$$\Delta \sigma = e \beta \alpha I (1 - R) \left( 1 - e^{-\alpha x} \right) \left( \mu_n \tau_n + \mu_p \tau_p \right) \quad (1.83)$$

Donde  $R$  es la reflectancia y  $x$  es la longitud de penetración.

En la región de alta absorción del material, se considera cuando  $h\nu > E_g$ , donde la luz es principalmente absorbida sobre la superficie, por lo tanto, la fotoconductividad  $\Delta \sigma$  es

controlada por el tiempo de vida de los portadores de la superficie. La región intermedia donde  $h\nu \approx E_g$  es caracterizada por tener todavía una fuerte absorción, aunque la fotoconductividad es ahora controlada por el tiempo de vida de los portadores del bloque. Así, la máxima intensidad de  $\Delta\sigma$  ocurre cuando  $\alpha \approx 1/d$ , siendo  $d$  es el espesor de la muestra. Para  $h\nu < E_g$ , la luz penetra profundamente dentro del material y todavía el tiempo de vida del bloque controla la fotoconductividad, por tanto  $\Delta\sigma$  disminuye un orden de magnitud, así como ocurre como el coeficiente de absorción.

Por debajo de la energía gap se puede producir transiciones extrínsecas donde el coeficiente de absorción extrínseco es proporcional a la densidad de centros de absorción  $N_t$  de tal forma que

$$\alpha = \alpha^{OPT} N_t \quad (1.84)$$

Donde  $\alpha^{OPT}$  es la sección transversal de captura óptica de los centros.

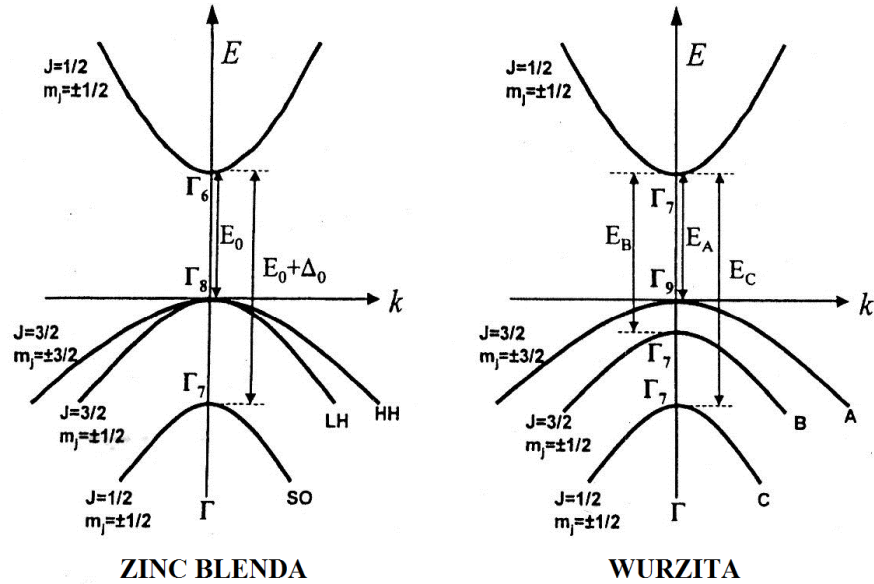
Los espectros de fotoconductividad pueden exhibir picos cuyas alturas pueden estar correlacionadas con la densidad de defectos relativos a los niveles profundos en el semiconductor, los cuales corresponden a las transiciones intrínsecas y extrínsecas en el material.

La longitud de penetración de la luz en un material es proporcional al inverso del coeficiente de absorción [51]. Esto puede ser inferido cuando en el semiconductor se exploran diferentes regiones espaciales durante la variación de la longitud de onda: por debajo de la energía gap la luz atraviesa por completo la muestra y por tanto el espectro se refiere al bloque de material; para valores cercanos a la energía gap, esta región se caracteriza por una alta absorción por tanto la región de exploración es considerada cerca de la superficie.

## 1.6 Estructura de Bandas en semiconductores II-VI

La estructura de bandas de un material semiconductor, dependen directamente de su estructura cristalina y determina el comportamiento óptico de un compuesto semiconductor. Como se mencionó en la introducción, los compuestos II-VI presentan dos tipos de

estructuras cristalinas que son la zinc-blenda o cúbica y la wurzita o hexagonal. La **Figura 1.10** muestra las bandas de energía típicas para semiconductores con estructura zinc blenda y wurzita en el centro de la zona de Brillouin.



**Figura 1.10:** Bandas de conducción y de valencia características de semiconductores tipo zinc blenda y wurzita de gap directo alrededor del centro ( $\Gamma$ ) de la zona de Brillouin [42].

En el caso de un semiconductor zinc blenda, los estados electrónicos son arreglados en los orbitales enlazados (valencia) y orbitales anti-enlazados (conducción) de las bandas electrónicas  $p$  y  $s$ , respectivamente.

De la **Figura 1.10** se observa que la banda de conducción es única (tipo  $s$ ) y que la banda de valencia está formada por tres sub-bandas (tipo  $p$ ). Las dos superiores, son degeneradas y se conocen como bandas de huecos pesados (HH) y bandas de huecos livianos (HL), la tercera se separa a una energía más baja por la interacción espín-órbita y se conoce como banda de huecos “Split-Off” (SO). La diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción es el ancho de energía prohibida  $E_g = E_0$ , es decir entre  $\Gamma_8^V$  y  $\Gamma_6^C$ , mientras la separación entre  $\Gamma_8^V$  y  $\Gamma_7^V$  (SO) es debida a la interacción espín orbita y es usualmente representado por el símbolo  $\Delta_0$ . Por otro lado, la separación entre  $\Gamma_7^V$  y  $\Gamma_6^C$  se denomina como la transición “Split-Off” a la banda de conducción y es denota como:  $E_0 + \Delta_0 = E_g + \Delta_{SO}$  siendo esta última la más intensa.

La absorción de luz con la longitud de onda apropiada causa las transiciones electrónicas entre bandas. Los tres estados en la banda de valencia tienen un carácter atómico tipo p y la banda de conducción tipo s, así que es posible tener transiciones dipolares eléctricas de cada una de las bandas de valencia a la banda de conducción. Los valores de las transiciones han sido reportados por diferentes autores [42] [52].

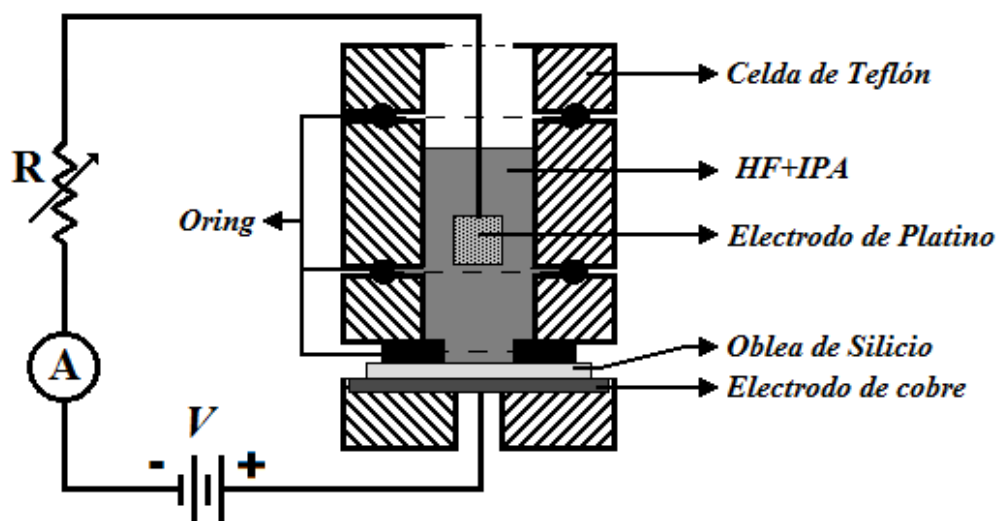
## 2 Detalles Experimentales

En este trabajo se fabricaron películas delgadas de silicio poroso (SP) y películas delgadas policristalinas de los compuestos ZnSe, ZnTe,  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  a diferentes concentraciones de  $x$  con la finalidad de determinar la influencia que tienen los diferentes parámetros de producción sobre las propiedades estructurales, ópticas y optoelectrónicas de los materiales. A continuación se describen los distintos procesos para la producción de las películas semiconductoras.

### 2.1 Sistema de Producción de Silicio Poroso (SP)

La producción de las películas delgadas de silicio poroso (SP) se realizó usando el método de anodización electroquímica (**Figura 2.1**). Se utilizaron obleas de silicio monocristalino tipo p (100) con resistividad  $\rho = 1 - 3 \Omega \cdot \text{cm}$ . Como electrolito se empleó una mezcla de ácido fluorhídrico (HF) al 15% (p/v) en alcohol isopropílico (IPA). Las muestras de SP se prepararon a una densidad de corriente de  $15 \text{ mA/cm}^2$  durante 30 minutos.

El proceso de fabricación del SP consiste en hacer pasar una corriente a través de los electrodos en este caso: el ánodo es la oblea de silicio y el cátodo es el electrodo de platino, ambos en contacto con el electrolito (HF 15% + IPA). Este ataque químico produce poros sobre la superficie de la oblea de silicio formando así el silicio poroso.



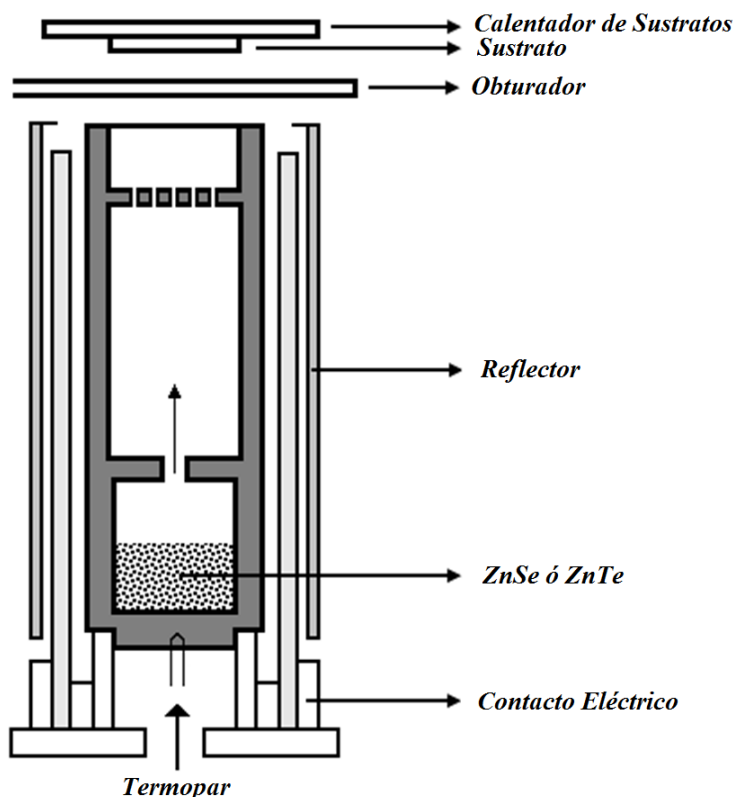
**Figura 2.1:** Esquema del sistema de anodización electroquímica utilizado para la fabricación del SP.

## 2.2 Sistema de Producción de compuestos semiconductores ZnSe, ZnTe y $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$

### 2.2.1 Fabricación de las muestras

El crecimiento de las películas delgadas semiconductoras de ZnSe, ZnTe y  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  se realizó utilizando la técnica de evaporación térmica en alto vacío. En el crecimiento de todos los materiales se utilizó el mismo sistema de depósito (**Figura 2.2**). El sistema de evaporación está formado por un horno cilíndrico y una celda Knudsen, ambos construidos en grafito. La celda Knudsen o "evaporador" está formado por dos cámaras donde se colocan los materiales y la cámara de mezcla en la parte superior del evaporador. Para producir los materiales binarios ZnSe o ZnTe, se colocan los respectivos materiales en la cámara inferior del evaporador y este a su vez en el interior del horno de grafito, el cual calienta por radiación el material. Por efecto del calentamiento el material se evapora y sale en dirección hacia los sustratos. En la producción de las películas se utilizaron pastillas de ZnSe y ZnTe con pureza de (99.995%).





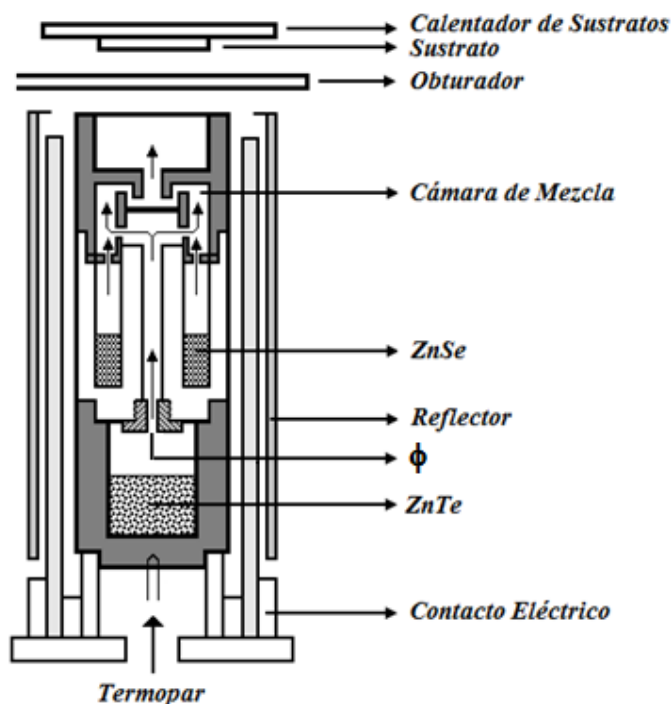
**Figura 2.2:** Fuente de Evaporación utilizada para el crecimiento de películas delgadas de ZnSe y ZnTe

Para producir el material ternario se evaporaron los materiales ZnSe y ZnTe simultáneamente. En este caso cada material es colocado en una de las cámaras del evaporador, **Figura 2.3**.

El ZnTe fue ubicado en la cámara inferior y el ZnSe en la cámara del medio. En cada compartimiento del evaporador se colocaron respectivamente 80mg de cada compuesto. La cámara inferior y la del medio están separadas por un tubo de grafito de tal manera que el vapor de ZnTe sale directamente hasta la cámara de mezcla, sin entrar en contacto con el ZnSe. La estequiometría de la película se controla a través de la regulación del flujo de salida del vapor de ZnTe. Esto se hace colocando un tornillo en la parte inferior de la segunda cámara del evaporador.

Este tornillo tiene un agujero pasante de un determinado diámetro  $\phi$  (**Figura 2.3**). El compartimiento superior del evaporador actúa como cámara de mezcla. En ésta se encuentra un tabique que retarda la salida del vapor de ZnTe y después de cierto tiempo de empezar la

evaporación se evapora el ZnSe y sale hacia la cámara de mezcla donde se combina con el vapor existente de ZnTe.



**Figura 2.3:** Fuente de evaporación usada para el crecimiento de películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$

Durante el proceso de calentamiento el obturador permanece cerrado. Cuando la temperatura llega a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  el ZnTe comienza a evaporarse. Este vapor toma unos pocos minutos en viajar a la cámara de mezcla. Durante este lapso de tiempo el horno llega a  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , temperatura en la cual el ZnSe comienza a evaporarse y finalmente se abre el obturador. Para controlar la estequiometría de la aleación ternaria, el diámetro  $\phi$  del agujero del tornillo de salida del vapor de ZnTe se varió entre 0.5 y 2 mm. Un termopar (abajo del evaporador) permitió medir la temperatura de sublimación del material. La temperatura del evaporador fue manualmente regulada con un reóstato conectado en paralelo a una fuente de poder. Los sustratos son ubicados a 15 cm de la salida del evaporador y la temperatura de éstos fue controlada con un control PID, cuya precisión fue de  $1 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Las muestras fueron depositadas sobre sustratos de: vidrio tipo “Corning glass”, silicio monocristalino tipo p (100) de resistividad de  $1\text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  y películas delgadas de silicio

poroso. El crecimiento de las todas las películas delgadas semiconductoras se llevó a cabo a una presión base de  $8.6 \times 10^{-6}$  mbar, durante 10 minutos a diferentes temperaturas de sustratos (entre 60 y 350 °C).

### **2.2.2 Limpieza de los sustratos**

El procedimiento utilizado para la limpieza de los sustratos de vidrio fue llevado a cabo realizando los siguientes pasos: primero un lavado con detergente seguido de tres enjuagues con abundante agua destilada (des-ionizada y desmineralizada), luego fueron sumergidos en una solución sulfocrómica por 24 horas. Retirada la solución, los sustratos fueron sometidos a un baño de ultrasonido en agua destilada durante 5 minutos, proceso que fue repetido tres veces. Después, éstos fueron enjuagados con alcohol isopropílico y acetona y por último se secaron con aire caliente.

El proceso de limpieza que se llevó a cabo a la oblea de silicio consistió en un lavado con ácido fluorhídrico (HF) al 2% por un tiempo de 4 minutos, retirada la solución ácida la oblea es sumergida en alcohol isopropílico por un tiempo de 3 minutos. El procedimiento anterior se repite tres veces para finalmente ser enjuagada con acetona por un minuto. La oblea de silicio fue cortada en pedazos más pequeños para ser utilizados como sustratos para el crecimiento de las películas semiconductoras (ZnSe, ZnTe,  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ) y también en la fabricación de las películas delgadas de silicio poroso.

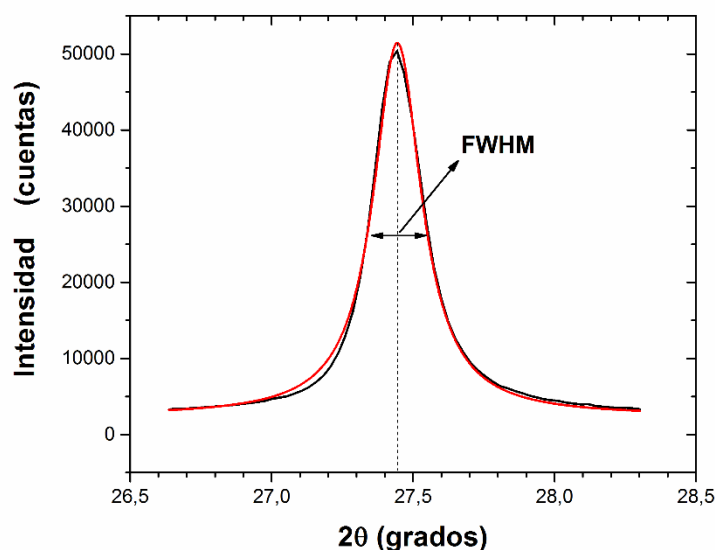
## **2.3 Caracterización**

### **2.3.1 Caracterización Estequiométrica**

La composición elemental o Estequiométrica de las muestras fue determinada a partir de la técnica de análisis de espectroscopía de electrones dispersados de rayos X (EDAX) usando un Microscopio Electrónico de Barrido Vega 3-Tescan. Las muestras se expusieron por 90 segundos usando un diámetro de haz de 13mm, intensidad del haz de 10, voltaje de aceleración de 25KV y magnificación de 5Kx.

### 2.3.2 Caracterización por Difracción de Rayos X

Las películas semiconductoras se caracterizaron estructuralmente usando un difractómetro Phillips X'Pert PRO PANalytical con geometría Bragg-Brentano, radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), en el rango de  $2\theta$  comprendido entre:  $10^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$  a pasos de  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  con un tiempo de exposición de 20 segundos/paso. Para la identificación estructural de las películas se utilizó el programa X'pert HighScore Plus y la indexación de los patrones de difracción fue realizada por comparación con las cartas de la base de datos Inorganic Crystal Structure Data (ICSD) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS). La calidad cristalina de las películas se determinó a partir del FWHM (ancho medio del pico a la mitad de la Gaussiana) del pico de mayor intensidad. Este valor se obtuvo graficando cada pico y haciéndole un ajuste Gaussiano, como se muestra en la siguiente gráfica.



**Figura 2.4:** Ajuste Gaussiano de la línea de difracción (111) de la película delgada de ZnSe depositada sobre sustrato de vidrio durante 5 min.

En la literatura se ha reportado que para valores de FWHM pequeños y próximos a cero es indicativo de una mayor calidad cristalina [53]. El tamaño de cristalito  $T_c$  se determina a partir de la ecuación de Scherrer.

$$T_c = \frac{k\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (2.1)$$

donde,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $k$  es la constante de Scherrer que en este caso se utilizó un valor medio de 0.9, y  $FWHM$  es el ancho del pico a la altura media expresada en radianes.

### **2.3.3 Caracterización morfológica.**

#### **2.3.3.1 Morfología**

La caracterización morfológica de las muestras se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido de alta resolución Hitachi S-4700 con un voltaje acelerador de 30 KV cuya magnificación utilizada fue de 50Kx.

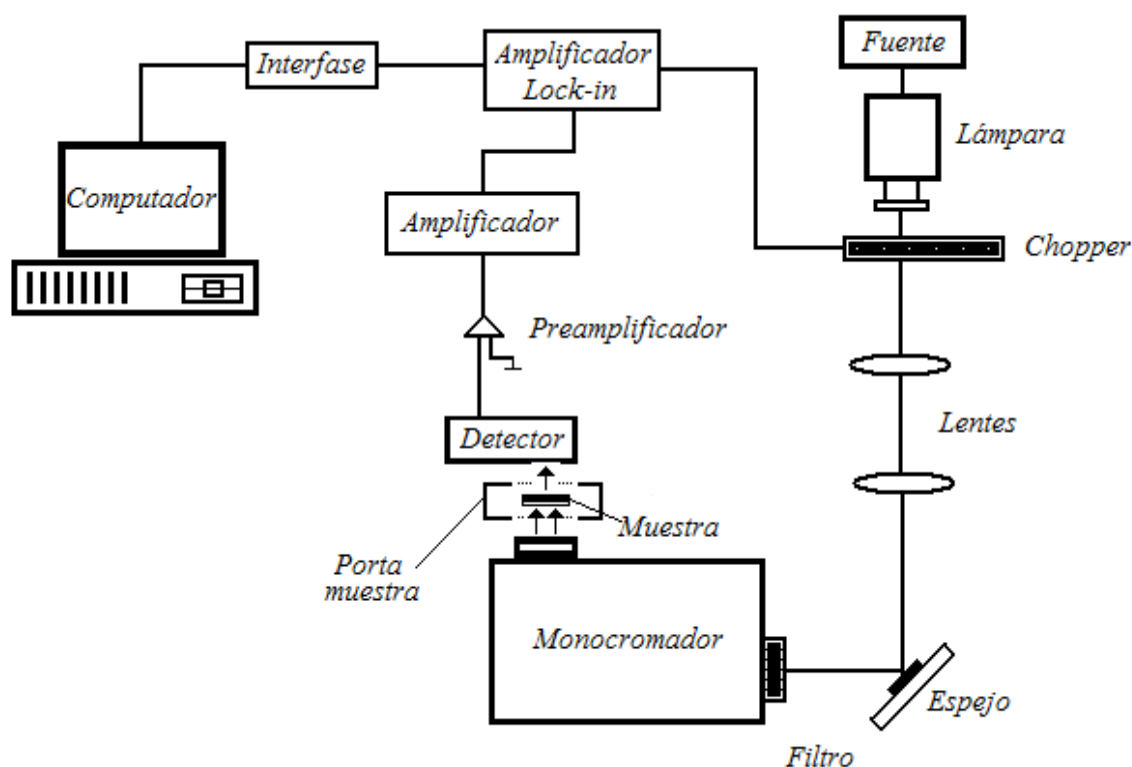
#### **2.3.3.2 Espesor de las películas**

La medición del espesor de las películas se realizó con un perfilómetro mecánico Dektak 150 Veeco. Una punta de diámetro  $12.5 \mu\text{m}$  permite aplicar una fuerza de  $0.2 \mu\text{N}$ . El perfilómetro cuenta con un sistema de desplazamiento acoplado a un Transformador Diferencial de Variación Lineal, que convierte los desplazamientos verticales en señales eléctricas analógicas indicando el valor de la altura. Las medidas se realizaron en la configuración de escalón para un recorrido de la punta de desplazamiento de  $1000 \mu\text{m}$  durante 200 segundos.

### **2.3.4 Caracterización Óptica.**

#### **2.3.4.1 Transmitancia**

Las medidas de transmitancia se hicieron utilizando el espectrofotómetro UV-VIS Oriel. La **Figura 2.5** muestra el diagrama de bloques del equipo utilizado para tomar los espectros de transmitancia, para el rango entre los 300 y 850 nm utilizando incidencia normal del haz de luz.



**Figura 2.5:** Espectrofotómetro utilizado en la caracterización óptica de películas delgadas a través de medidas de transmitancia

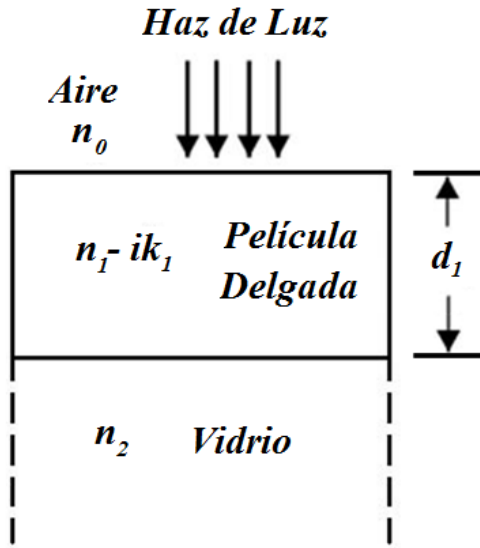
La luz proveniente de la lámpara halógena es enfocada a través de un conjunto de lentes y un espejo para que ésta incida sobre el monocromador Oriel, cuya distancia focal es de  $\frac{1}{4}$  de m. Antes de que la luz llegue al monocromador, esta se hace pasar por el chopper o estroboscopio el cual pulsa la luz a una determinada frecuencia y es controlada por el amplificador Lock-in. En el monocromador, la luz se descompone en sus longitudes de onda fundamentales y esta luz monocromática se hace incidir perpendicularmente sobre la superficie de la muestra. La muestra es colocada sobre el porta muestras de manera que la luz transmitida por ésta es recogida en el sistema de detección. La señal de salida (después de detector) es amplificada y analizada por el amplificador Lock-in.

#### 2.3.4.2 Determinación de las constantes ópticas

La determinación de las constantes ópticas de las películas delgadas semiconductoras de ZnSe, ZnTe y  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  se realizó a partir de la simulación teórica de los espectros

experimentales de transmitancia. Para cada uno de los materiales preparados, se determinó la variación espectral del índice de refracción y del coeficiente de extinción y adicionalmente se calculó el gap del semiconductor y el espesor de la muestra.

La transmitancia fue calculada utilizando el método de Sumación de los haces transmitidos al interior de la película [51]. En este caso se considera un sistema óptico formado por una película delgada depositada sobre un sustrato de vidrio de dimensión semi-infinita, como se puede apreciar en la **Figura 2.6**.



**Figura 2.6:** Sistema de película absorbente depositada sobre un sustrato de vidrio

La expresión teórica de la transmitancia ( $T$ ) en función de la longitud de onda  $\lambda$  está dada por la siguiente expresión matemática:

$$T = \frac{n_2}{n_0} \frac{\left[ (1 + g_1)^2 + h_1^2 \right] \left[ (1 + g_2)^2 + h_2^2 \right]}{e^{2\alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-2\alpha_1} + C \cos 2\gamma_1 + D \sin 2\gamma_1} \quad (2.2)$$

Donde

$$g_1 = \frac{n_0^2 - n_1^2 - k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (2.3)$$

$$h_1 = \frac{2n_0k_1}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (2.4)$$

$$g_2 = \frac{n_1^2 - n_2^2 + k_1^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (2.5)$$

$$h_2 = \frac{2(n_1k_2 - n_2k_1)}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (2.6)$$

$$\alpha_1 = \frac{2\pi k_1 d_1}{\lambda} \quad (2.7)$$

$$\gamma_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda} \quad (2.8)$$

$$A = 2(g_1g_2 + h_1h_2) \quad (2.9)$$

$$B = 2(g_1h_2 - g_2h_1) \quad (2.10)$$

$$C = 2(g_1g_2 - h_1h_2) \quad (2.11)$$

$$D = 2(g_1h_2 + h_1g_2) \quad (2.12)$$

Así  $n_0 = 1$  es el coeficiente de refracción del aire,  $n_1$  y  $k_1$  son respectivamente el índice de refracción y el coeficiente de extinción de la película delgada semiconductora y  $d_1$  el espesor de ésta. Para el vidrio se utiliza  $n_2 = 1.52$  y  $k_2 = 0$  en la región del espectro analizado.

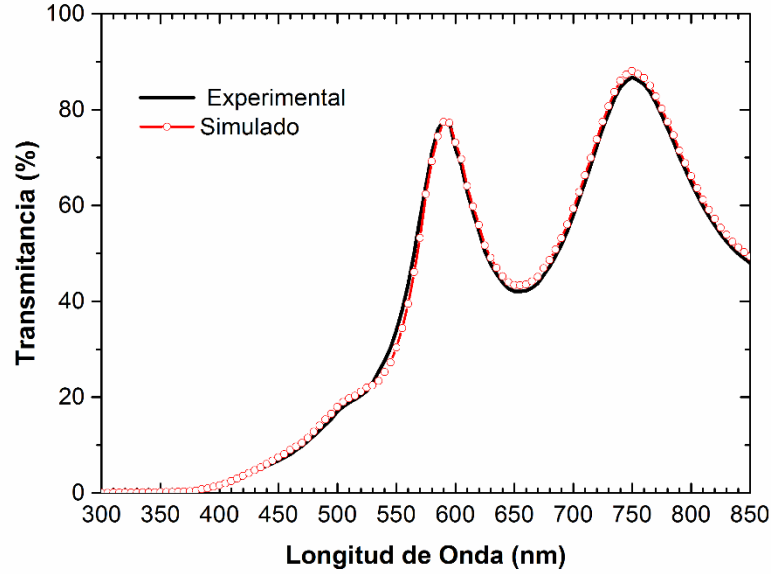
En el problema  $n_1$  y  $k_1$  depende de la longitud de onda y son desconocidos, el espesor de la muestra también es desconocido. Éstas constantes se obtienen a través de la simulación teórica del espectro de transmitancia experimental. La **Figura 2.7** muestra un espectro de transmitancia característico para una película delgada de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  depositada con un diámetro de salida del vapor de  $\text{ZnTe}$   $\phi = 1.5$  mm a una temperatura de sustrato de  $200^\circ\text{C}$  durante 10 minutos. El espectro presenta una zona de alta absorción para longitudes de ondas menores a 400 nm, y una zona semitransparente entre 400 y 850 nm.

La zona semitransparente presenta máximos y mínimo de interferencias, este hecho permite, a partir de sus posiciones espectrales, calcular los valores iniciales para el índice de refracción y el espesor de la muestra [15].  $k_1$  se supone inicialmente cero en la región semitransparente, en este caso las posiciones espectrales de los máximos y mínimos están dados por:



$$\frac{(4\pi n_1 d_1)}{\lambda_m} = m\pi \quad (2.13)$$

Donde  $m$  es la longitud de onda asociada a máximos y mínimos, 1, 2, 3,... es el orden de interferencia. Los valores máximos y mínimos del espectro de transmitancia están dados por:



**Figura 2.7:** Comparación entre el espectro de transmitancia experimental y teórico obtenido sobre una muestra de material ternario  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$

$$T_{par} = \frac{2n_0 n_2}{n_0^2 + n_2^2} \quad (2.14)$$

$$T_{impar} = \frac{4n_0 n_1^2 n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2)} \quad (2.15)$$

De la ecuación ( 2.14) se ve que  $T_{par}$  es igual a la transmitancia del sustrato cuando no tiene depositada la película. En el sistema utilizado  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{vidrio}$ ,  $n_1 > n_2$  así que  $T_{impar} < T_{par}$  y la curva de transmitancia se localiza por debajo de la curva de transmitancia del sustrato para todas las longitudes de ondas.

La relación ( 2.13) es usada para determinar el orden de interferencia teniendo en cuenta que, en la región semitransparente, la relación de dispersión del índice de refracción es baja, entonces para tres valores extremos consecutivos del espectro de transmitancia la siguiente relación es válida:

$$(m-1)\lambda_{m-1} \cong m\lambda_m \cong (m+1)\lambda_{m+1} \quad (2.16)$$

Las siguientes ecuaciones son deducidas a partir de (2.16)

$$m \cong \frac{\lambda_{m-1}}{(\lambda_{m-1} - \lambda_m)} \quad (2.17)$$

Ó

$$m \cong \frac{\lambda_{m+1}}{(\lambda_m - \lambda_{m+1})} \quad (2.18)$$

Estas ecuaciones permiten calcular el orden de interferencia para valores máximos y mínimos, entonces, el índice de refracción para valores mínimos es calculado con la ecuación (2.15); un valor promedio del espesor puede ser encontrado usando la ecuación (2.13) con valores de  $m$  y  $n_1$  calculados para un mínimo.

Valores de  $k_1$  para un mínimo pueden calcularse usando la ecuación (2.2), valores mínimos de  $n_1$  y el espesor, cumpliendo siempre la relación

$$|T_{Teo} - T_{exp}| < 0.1 \quad (2.19)$$

Donde  $T_{Teo}$  es el valor de transmitancia teórico obtenido de la ecuación (2.2) y  $T_{exp}$  el valor experimental. Los máximos en los valores de  $k_2$  se obtienen con la interpolación de los valores mínimos del coeficiente de extinción. El valor de  $n_1$  para los máximos se calcula usando la ecuación (2.2), para valores máximos de  $k_1$  y el espesor. El índice de refracción se ajusta mediante el modelo de oscilador simple propuesto por Wemple Didomenico (W-D) [54].

$$n_1^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (2.20)$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $E_0$  la energía del oscilador y  $E_d$  la energía de dispersión. Estos valores son obtenidos haciendo la simulación teórica del espectro experimental, comparando para cada uno de los valores de longitud de onda utilizada, el cual corresponde respectivamente a

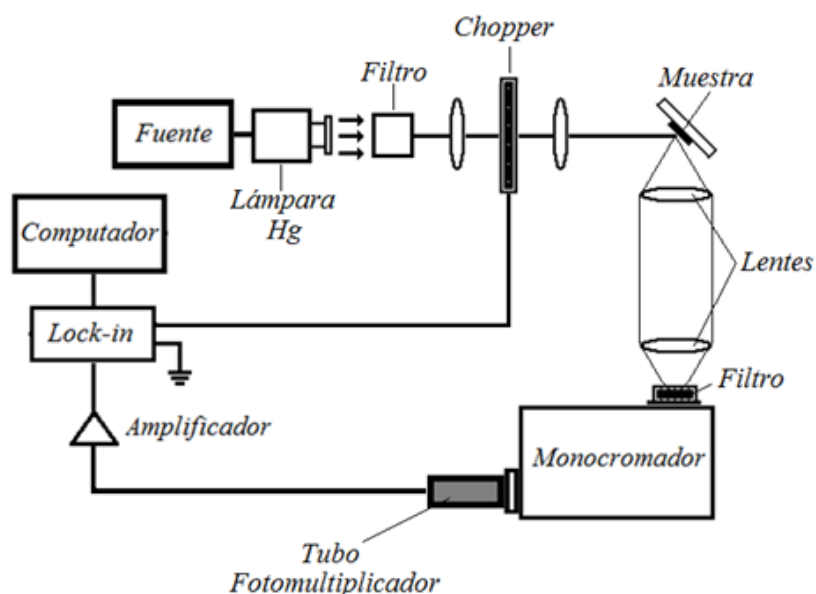
$$|T(n_1, k_1, d_1, \lambda) - T_{exp}| < 0.1 \quad (2.21)$$

Cuando la diferencia entre las curvas es menor que el 1% respecto a la curva simulada es posible obtener los valores de las constantes ópticas de la película delgada semiconductora,

en este caso el índice de refracción  $n_1$ , el coeficiente de absorción  $\alpha$  y la brecha de energía  $E_g$ .

### 2.3.4.3 Fotoluminiscencia

Las medidas de fotoluminiscencia en las películas delgadas semiconductoras se realizaron a temperatura ambiente utilizando como fuente de luz una lámpara de Hg de 1000 W de potencia, **Figura 2.8**. La señal fotoluminiscente emitida por la muestra es capturada y enviada al monocromador a través de un juego de lentes de cuarzo. Un tubo fotomultiplicador permitió detectar la señal y posteriormente fue amplificada usando un pre-amplificador de corriente y un amplificador Lock-in.



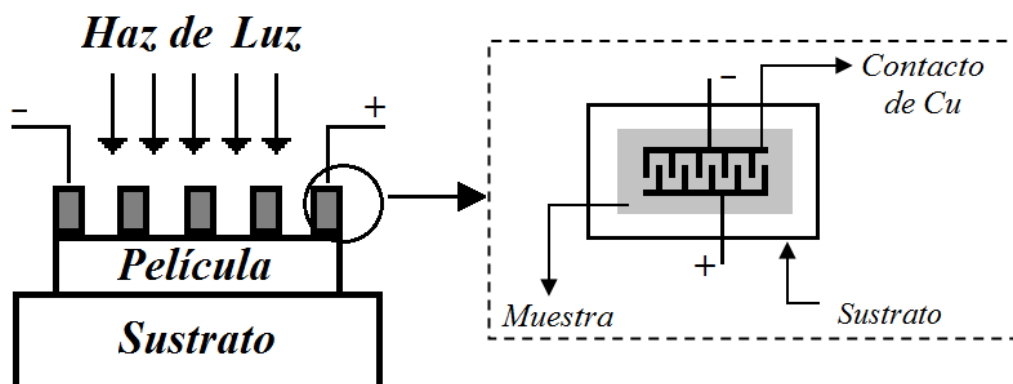
**Figura 2.8:** Sistema Óptico empleado en la caracterización de las películas delgadas por fotoluminiscencia

## 2.3.5 Caracterización Optoeléctrica

### 2.3.5.1 Fotoconductividad

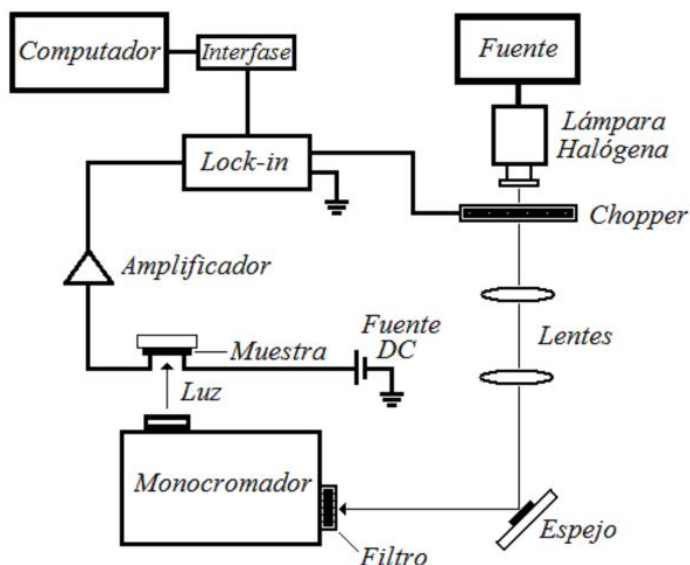
Para realizar las mediciones de respuesta espectral (RS) o fotoconductividad previamente a las películas delgadas semiconductoras se les depositó contactos de cobre, utilizando la técnica de evaporación térmica a una presión base de trabajo de  $2.5 \times 10^{-5}$  mbar (**Figura 2.9**).

La forma de los electrodos permite la conducción eléctrica en dirección paralela a la superficie de la película semiconductor.



**Figura 2.9:** Vista Transversal y superior de las muestras fotoconductoras fabricadas. Electrodos de Cu fueron depositados por evaporación de alto vacío. La distancia paralela entre líneas de Cu es de 1 mm.

La caracterización fotoconductor de las películas se llevó a cabo a temperatura ambiente usando el montaje experimental de la **Figura 2.10**



**Figura 2.10:** Diseño experimental para las medidas de fotoconductividad.

Una lámpara Halógena fue usada como fuente de luz. El haz de luz es colimado por un conjunto de lentes de cuarzo, lo cual permite que el haz sea enfocado y luego descompuesto al interior del monocromador Oriel, para luego incidir perpendicularmente sobre la superficie

---

de la muestra. El punto de luz tiene una superficie de  $3 \times 4$  mm e incide perpendicularmente a la superficie de la muestra. La fotocorriente es amplificada usando un pre-amplificador de corriente y un amplificador Lock-in. La respuesta espectral del equipo fue eliminada de la respuesta de la muestra.



## **3 Resultados y Análisis**

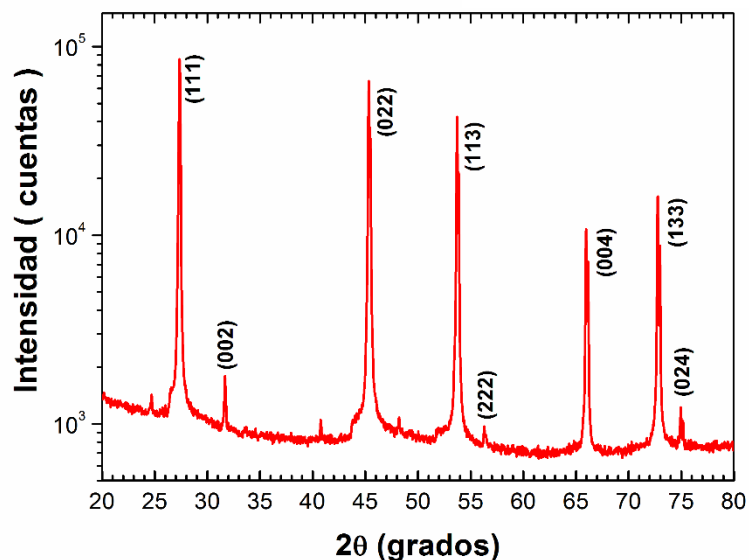
### **3.1 Películas Delgadas de ZnSe**

#### **3.1.1 Caracterización Estructural**

La **Figura 3.1** muestra el patrón de Difracción de Rayos X (DRX) del material en polvo de ZnSe que fue utilizado para el crecimiento de las películas delgadas. A partir de la indexación por comparación con la base de datos “*Inorganic Crystal Structure Data* (ICSD)” se determinó que este material cristaliza de acuerdo a la ficha cristalográfica registrada con el código **ICSD** [96-900-8858]. Esta carta cristalográfica presenta una estructura cúbica tipo zinc-blenda, con parámetro de red  $a = 5.6680 \text{ \AA}$ , grupo espacial F-43m y número de grupo espacial 216.

El parámetro de red determinado para el polvo de ZnSe fue de  $\langle a \rangle = 5.6562 \text{ \AA}$ , con un tamaño de cristalito de  $\langle D \rangle \approx 948 \text{ \AA}$ . En la **Tabla 3.1** se muestran los parámetros cristalográficos encontrados a partir de la indexación del patrón de DRX para el polvo de ZnSe.

El patrón de DRX muestra que el polvo de ZnSe presenta los picos de difracción correspondientes a los planos (111), (022), (113), (004), (133), indicando que este material es policristalino.



**Figura 3.1:** Patrón de difracción de rayos X obtenido del polvo de ZnSe utilizado para el crecimiento de películas delgadas de ZnSe

**Tabla 3.1:** Parámetros cristalográficos obtenidos en el polvo de ZnSe.

Plano (h k l)	2θ (°)	Parámetro de Red (Å)	FWHM (grados)	Tamaño de cristalito (Å)
(1 1 1)	27.3508	5.6433	0.1246	685
(0 0 2)	31.6690	5.6462	0.1240	696
(0 2 2)	45.3296	5.6541	0.1051	856
(1 1 3)	53.6984	5.6566	0.0953	976
(2 2 2)	56.2880	5.6571	0.1100	855
(0 0 4)	65.9664	5.6599	0.0971	1019
(1 3 3)	72.7450	5.6619	0.0861	1197
(0 2 4)	74.9440	5.6625	0.0970	1078
(2 2 4)	83.5603	5.6639	0.0950	1171

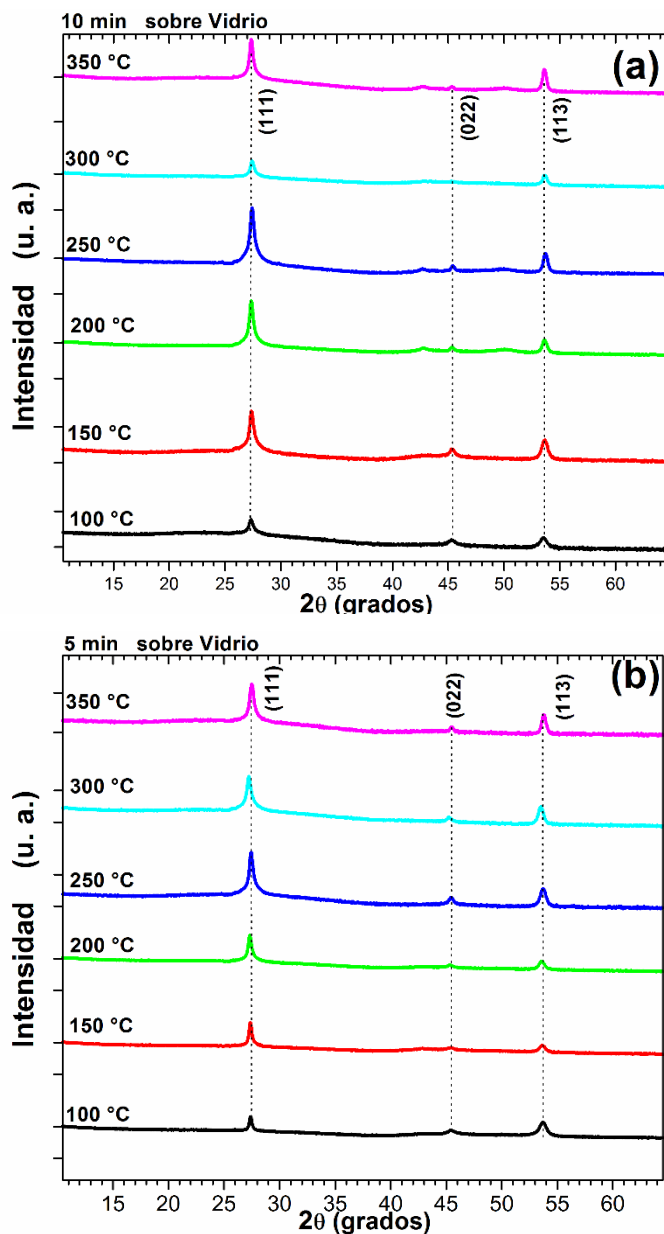
### 3.1.1.1 Influencia de la temperatura de sustrato sobre las propiedades estructurales de las películas delgadas de ZnSe depositadas sobre vidrio

En la **Figura 3.2:** (a) y (b) se presentan los difractogramas de las películas delgadas de ZnSe preparadas a diferentes temperaturas de sustrato y depositadas con tiempos de 10 y 5



minutos. Las películas fueron crecidas sobre sustratos de vidrio, a una presión base de  $8.6 \times 10^{-6}$  mbar y temperatura del evaporador de 750 °C.

Los difractogramas muestran la presencia de material policristalino. La indexación de los patrones de difracción indicó que los picos están asociados a las líneas de difracción (111), (022), (113), pertenecientes a la fase cúbica del ZnSe (Zinc-Blenda) de la carta cristalográfica **ICSD** [96-900-8858]. Adicionalmente de los difractogramas se observa que la intensidad del pico (111) se incrementa a medida que la temperatura de sustrato aumenta, lo que indica que las películas poseen una orientación preferencial de crecimiento en esta dirección.



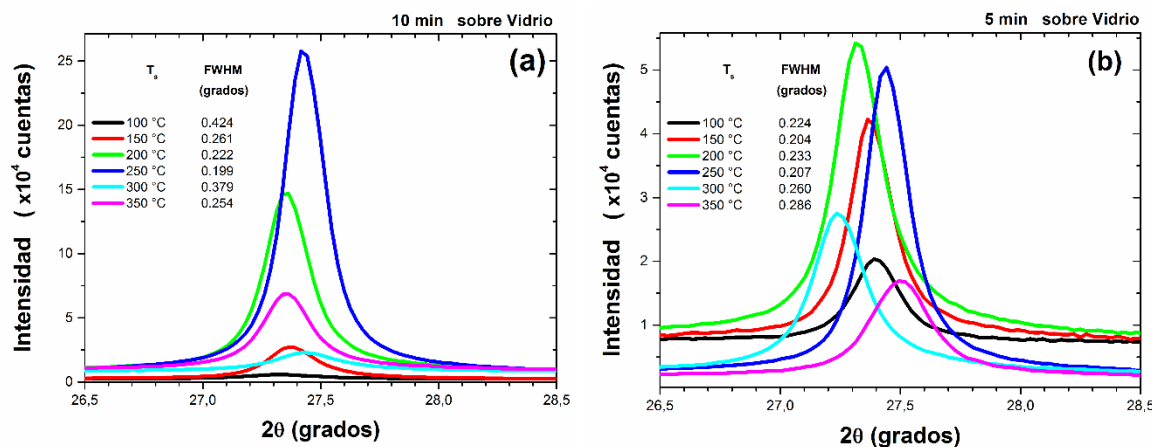
**Figura 3.2:** Patrones de DRX de muestras preparadas a diferentes  $T_s$  crecidas sobre sustratos de vidrio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b)

La **Tabla 3.2**, muestra los valores determinados a partir de la indexación de los difractogramas del parámetro de red (**P. Red.**), calidad cristalina (**FWHM**) y tamaño de cristalito (**T. C.**) asociados a la línea de difracción (111) de las muestras depositadas sobre vidrio preparadas a diferentes temperaturas de sustrato y tiempos de depósitos.

**Tabla 3.2:** Parámetros estructurales de las películas de ZnSe depositadas a diferentes temperaturas para el plano (111) crecidas sobre sustratos de vidrio.

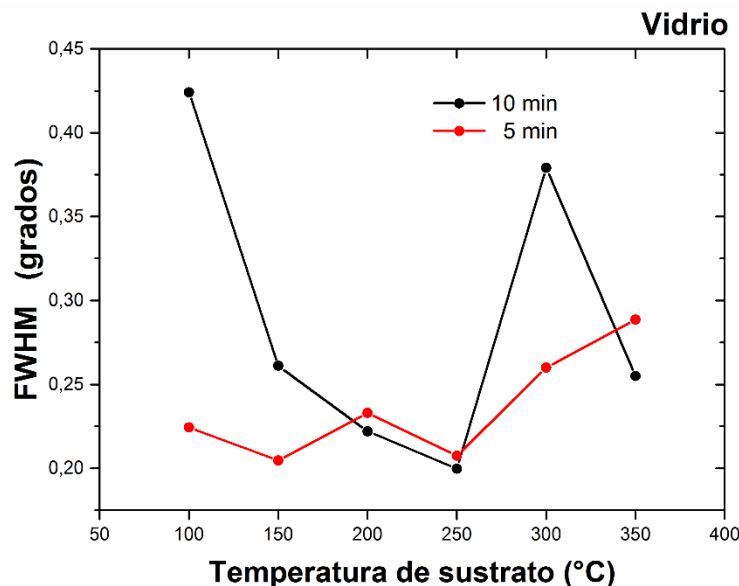
$T_s$ (°C)	10 minutos			5 minutos		
	P. Red. (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)	P. Red. (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)
100	5.6296	0.4240	201	5.6373	0.2244	381
150	5.6373	0.2611	327	5.6375	0.2046	417
200	5.6419	0.2220	385	5.7034	0.2330	367
250	5.6271	0.1997	428	5.6243	0.2074	412
300	5.6248	0.3790	225	5.6129	0.2600	328
350	5.6420	0.2550	335	5.6892	0.2886	296

La **Figura 3.3:** (a) y (b), muestra la línea de difracción (111) de las muestras preparadas sobre sustratos de vidrio con tiempos de depósito de 10 y 5 minutos, respectivamente. Se observa que la intensidad de línea de difracción aumenta a medida que se incrementa la temperatura de sustrato mostrando que la calidad cristalina de las películas aumenta.

**Figura 3.3:** Picos de difracción asociados al plano (111) de muestras preparadas a diferentes  $T_s$  crecidas sobre sustratos de vidrio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b)

En la **Figura 3.4** se presentan los valores del FWHM encontrados para las muestras preparadas con tiempos de depósito de 5 y 10 minutos. Como se observa en esta figura, para las muestras depositadas a 10 minutos, la calidad cristalina aumenta hasta llegar a 250 °C y

a partir de los 300 °C se deteriora la calidad cristalina, comportamiento que posiblemente este asociado con un cambio en el modo de crecimiento de las muestras. Este mismo fenómeno se observa en las muestras depositadas a 5 minutos.



**Figura 3.4:** Cambio de FWHM en función de la temperatura para muestras depositadas sobre sustratos de vidrio preparadas a 10 y 5 minutos.

Las muestras con mejor calidad cristalina son las que fueron depositadas a una temperatura de sustrato de 250 °C.

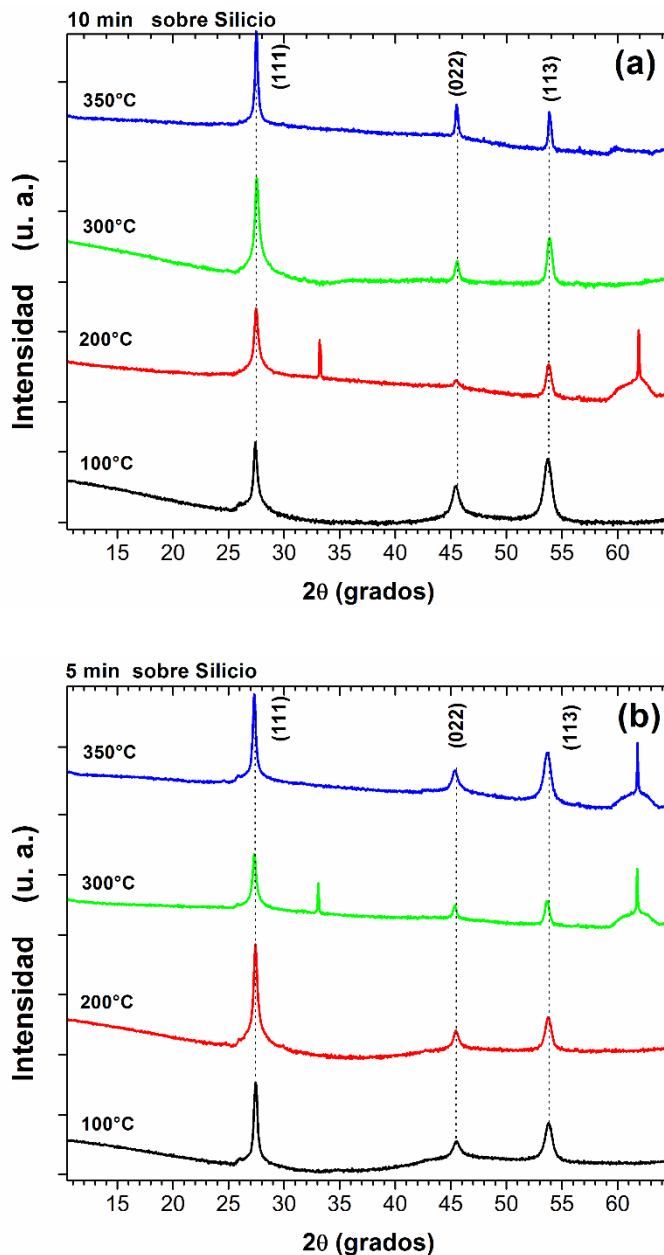
Las mediciones del espesor de las películas indican que éste valor disminuye a medida que aumenta la temperatura de sustrato (sección 3.1.2.1), indicando que posiblemente durante el crecimiento de éstas, una fracción de los átomos que están llegando a la superficie del sustrato vuelvan a evaporarse. A partir de los 300°C el espesor de las muestras aumenta, siendo este comportamiento asociado a un cambio en el modo de crecimiento de las películas [55]

#### **3.1.1.2 Influencia de la temperatura de sustrato sobre las propiedades estructurales de las películas delgadas de ZnSe depositadas sobre sustratos de silicio**

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el estudio de las propiedades estructurales de las películas delgadas de ZnSe depositadas sobre sustratos de silicio monocristalino (100) tipo-p (Boro) en función de la temperatura de sustrato.

La **Figura 3.5: (a) y (b)** muestra los difractogramas medidos en las películas delgadas de ZnSe depositadas sobre sustratos de silicio con tiempos de depósito de 10 y 5 minutos en función de la temperatura de sustrato. Las muestras se crecieron a una presión base de  $8.6 \times 10^{-6}$  mbar y temperatura en el evaporador de 750 °C.

A partir de los patrones de difracción se puede observar que las películas son policristalinas donde se identifican los planos cristalográficos (111), (022), (113). De los difractogramas se observa que la intensidad del pico (111) se ve incrementada a medida que la temperatura de sustrato aumenta, de manera que, las películas exhiben una orientación preferencial en esta dirección.



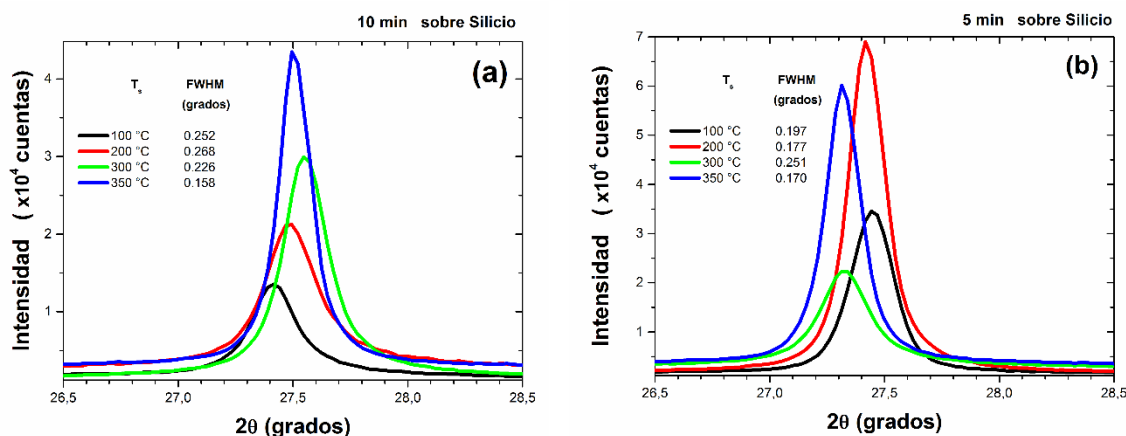
**Figura 3.5:** Difractogramas de las películas depositadas sobre silicio monocristalino durante 10 (a) y 5 (b) minutos a diferentes temperaturas de sustrato

A partir de la línea de difracción (111) se determinaron el parámetro de red (**P. Red.**), calidad cristalina (**FWHM**) y tamaño de cristalito (**T. C.**) asociados a la línea de difracción (111) de las muestras depositadas sobre silicio preparadas a diferentes temperaturas de sustrato y tiempos de depósitos, como se muestra en la **Tabla 3.3**

**Tabla 3.3:** Parámetros estructurales de las películas de ZnSe depositadas a diferentes temperaturas del sustrato asociadas al plano (111) crecidas sobre sustratos de silicio.

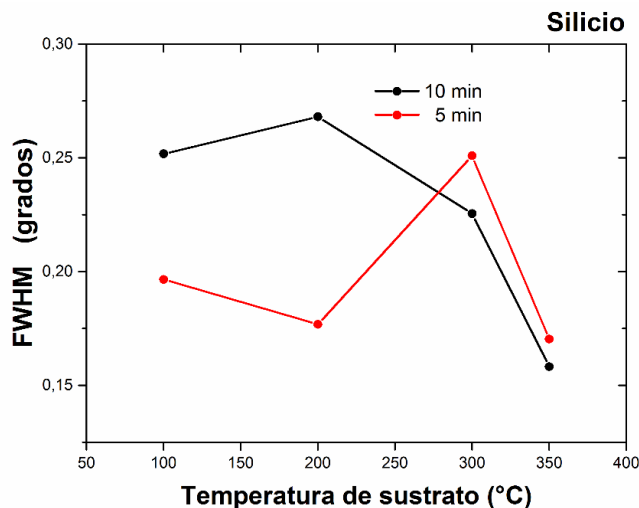
$T_s$ (°C)	10 minutos			5 minutos		
	P. Red. (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)	P. Red. (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)
100	5.6296	0.2518	339	5.6238	0.1965	435
200	5.6149	0.2681	319	5.6279	0.1768	483
300	5.6021	0.2255	379	5.6481	0.2510	340
350	5.6115	0.1582	540	5.6495	0.1703	501

La **Figura 3.6:** (a) y (b) muestra la línea de difracción (111) de las muestras preparadas sobre silicio a tiempos de 10 y 5 minutos, respectivamente. En estas se observa que la intensidad de línea de difracción se incrementa a medida que aumenta la temperatura de sustrato evidenciando que la calidad cristalina de las películas aumente.



**Figura 3.6:** Picos de difracción asociados al plano (111) de muestras preparadas a diferentes  $T_s$  crecidas sobre sustratos de silicio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b)

De la **Tabla 3.3** se graficaron los valores de FWHM en función de la temperatura de sustrato para las muestras depositadas sobre silicio a tiempos de 10 y 5 min (**Figura 3.7**), en la cual se puede observar que el FWHM disminuye a medida que la temperatura de sustrato aumenta indicando que la calidad cristalina de las muestras se incrementa con el aumento de la temperatura de sustrato.



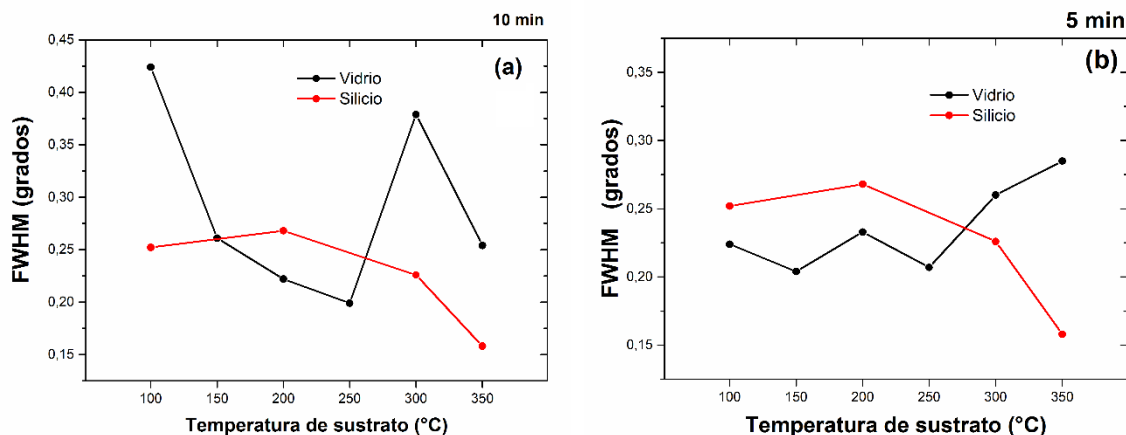
**Figura 3.7:** Cambio de FWHM en función de la temperatura para muestras depositadas sobre sustratos de silicio preparadas a 10 y 5 minutos

Por otro lado, se observa que la muestra que presenta mejor calidad cristalina es la depositada a una temperatura de sustrato de 350 °C. Lo anterior, está de acuerdo con los resultados obtenidos con los valores del tamaño de cristalito de las muestras, mostrando cristalitos más grandes a medida que aumenta la temperatura de sustrato.

Las muestras crecidas sobre sustratos de silicio presentan características cristalográficas similares a las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio.

La **Figura 3.8: (a) y (b)** muestra el comportamiento que tiene el FWHM para cada uno de los sustratos utilizados como función de la temperatura de sustrato. Para ambos tiempos, se observa que la calidad cristalina de las muestras depositadas sobre vidrio mejora hasta una temperatura de sustrato 250 °C y a partir de los 300 °C la calidad cristalina se disminuye debido posiblemente a un cambio en el modo de crecimiento de la película. Por otro lado, se puede observar que para las muestras depositadas sobre silicio la calidad cristalina de éstas aumenta a medida que se incrementa la temperatura de sustrato.





**Figura 3.8:** Cambios FWHM del pico de difracción del plano (111) para las muestras depositadas sobre vidrio y silicio para tiempos de 10 min (a) y 5 min (b).

### 3.1.2 Caracterización Óptica

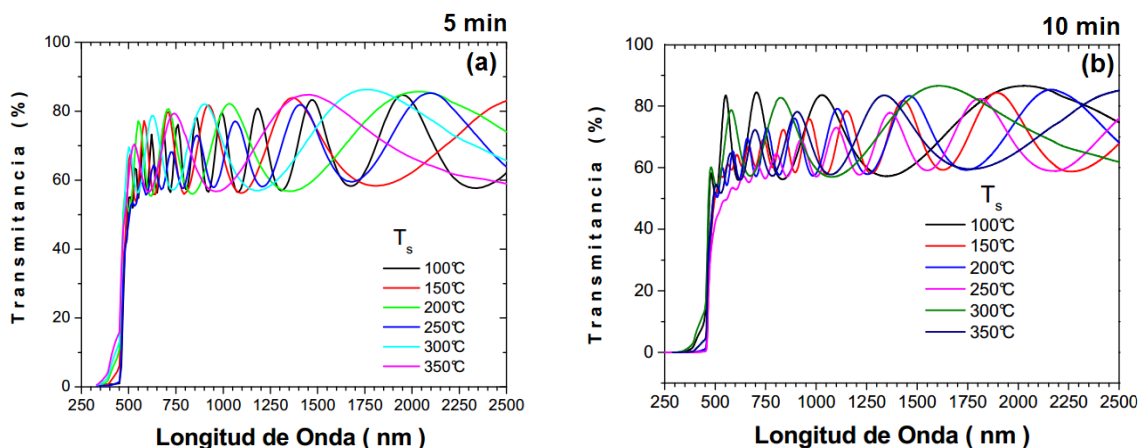
#### 3.1.2.1 Transmitancia

Las películas delgadas de ZnSe depositadas sobre sustratos de vidrio preparadas a diferentes temperaturas de sustrato fueron caracterizadas con medidas de transmitancia en la región espectral comprendida entre 250 – 2500 nm. Se determinaron las propiedades ópticas de las películas a partir de la simulación teórica de los espectros experimentales.

Para la simulación de cada espectro, se midió el espesor de la película usando el perfilómetro y éste valor se introdujo como valor inicial en la simulación y se modificó, de tal manera que permitiera reproducir el espectro de transmitancia experimental. El error relativo obtenido entre el valor medido y el valor teórico del espesor varió entre el 1% y el 10%.

Las constantes que se determinaron fueron la variación espectral de la parte real del índice de refracción, y el coeficiente de absorción usando el método descrito en la sección 2.3.4.2.

La **Figura 3.9** muestra los espectros de transmitancia obtenidos en las películas delgadas de ZnSe depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes temperaturas de sustrato. Las muestras fueron preparadas a tiempos de depósito de 10 y 5 minutos.

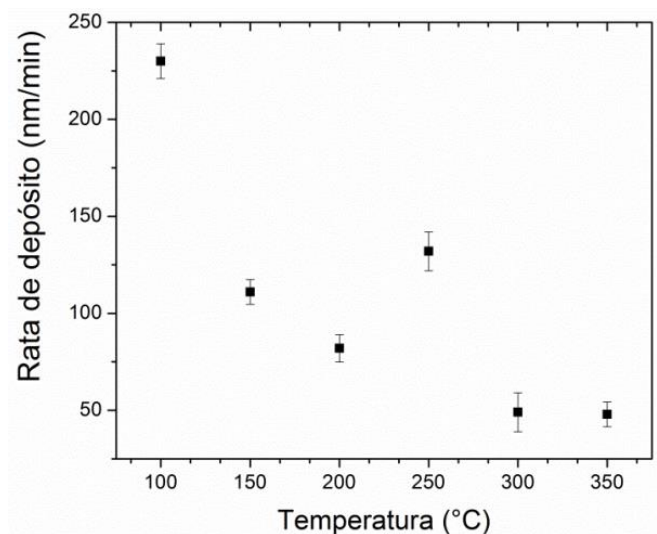


**Figura 3.9:** Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnSe depositadas sobre vidrio a 5 (a) y 10 (b) minutos a diferentes temperaturas de sustrato.

Los espectros de transmitancia óptica presentan una región transparente en el infrarrojo cercano (2000 a 2500 nm). Entre (500 - 2000) se manifiesta una región semitransparente y finalmente el material absorbe luz cuando la transmitancia cae a cero. Esta zona es conocida de alta absorción ( $< 500$  nm). Alrededor de 500 nm todos los espectros exhiben un comportamiento lineal, el cual indica cualitativamente que se trata de un semiconductor de gap de directo. Los máximos y mínimos son producidos por interferencia constructiva y destructiva de haces reflejados en las interfaces aire/ZnSe y ZnSe/vidrio. Para determinar las propiedades ópticas del material se determinaron los espesores de las muestras usando el perfilómetro Dektak (sección (4.4.3)). La **Figura 3.10** muestra la variación de la rata de depósito con la temperatura sustrato. Esta se determinó a partir del cociente entre los espesores las películas (medidos utilizando el perfilómetro (sección (4.4.3)) y el tiempo de depósito.

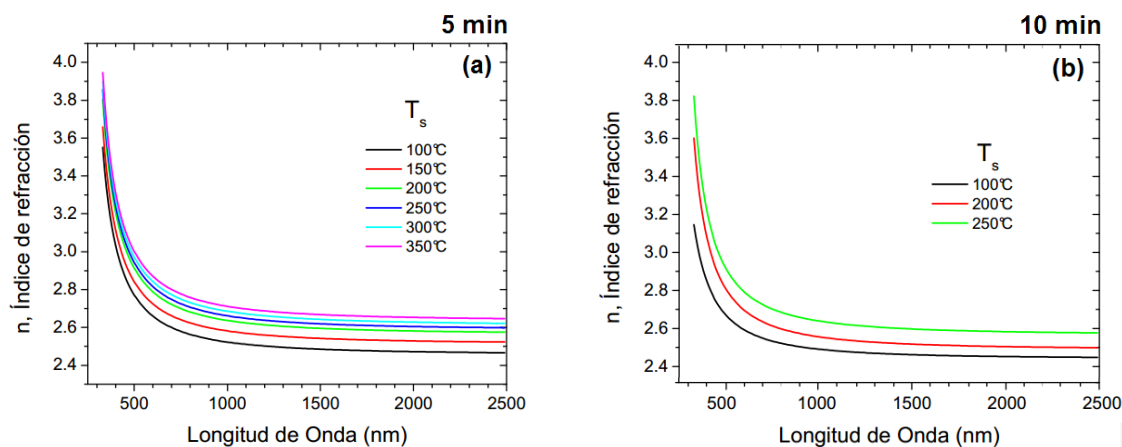
De los espectros de transmitancia y los espesores medidos y usando el método descrito en la sección 2.3.4.2 se obtuvo, la variación espectral de la parte real del índice de refracción y adicionalmente la variación espectral del coeficiente de absorción.

En ésta se observa que la rata de depósito disminuye al aumentar la temperatura de sustrato. Este comportamiento es asociado a la reemisión de átomos o moléculas de ZnSe al incrementar la temperatura de sustrato.



**Figura 3.10:** Variación de la rata de depósito de las películas delgadas de ZnSe como función de la temperatura de sustrato.

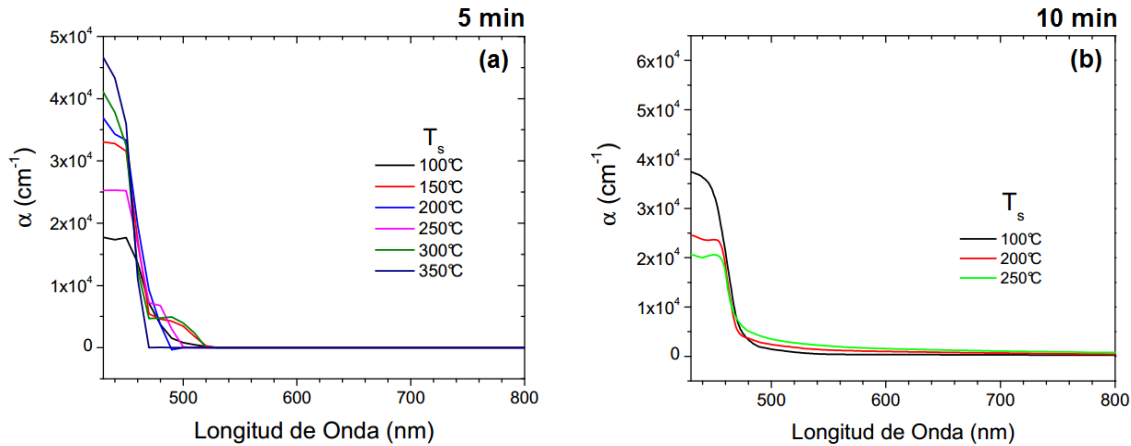
De los espectros de transmitancia y los espesores medidos y usando el método descrito en la sección 2.3.4.2 se obtuvo la variación espectral de la parte real del índice de refracción y adicionalmente la variación espectral del coeficiente de absorción. La **Figura 3.11** muestra la variación espectral del índice de refracción de las películas crecidas durante 5 y 10 minutos y diferentes temperaturas de sustrato.



**Figura 3.11:** Variación espectral del índice de refracción de películas crecidas durante 5 (a) y 10 (b) minutos a diferentes temperaturas de sustrato.

De la **Figura 3.11** se observa que el índice de refracción se incrementa con la temperatura de sustrato, esto se atribuye a una mejora en la cristalinidad de las películas depositadas de ZnSe. Tal comportamiento es consistente con el estudio realizado en DRX, el cual muestra

que, el aumento en la temperatura de sustrato, la calidad cristalina de las muestras aumenta. Para bajas temperaturas y tiempo de 5 minutos, el índice de refracción tiene valores de 2.80 ( $\lambda = 480$  nm) y para temperaturas de 350 °C, el índice de refracción adquiere valores de 3.04 ( $\lambda = 480$  nm). Asimismo, el índice de refracción ( $\lambda = 480$  nm) obtenido para las muestras preparadas a temperaturas de sustratos de 100, 200 y 250 °C y tiempo de depósito de 10 minutos sus valores fueron 2.7, 2.8 y 3.0 respectivamente, estos valores son comparables a los reportados por otros autores [56]. La figura también indica una disminución del índice de refracción hacia mayores valores de longitud de onda mostrando una dispersión normal. De igual manera se observa que los valores del índice de refracción son aproximadamente constantes en la región del infrarrojo cercano. La variación espectral del coeficiente de absorción como función de la temperatura de sustrato para tiempos de 10 y 5 minutos, se muestran en la **Figura 3.12**.

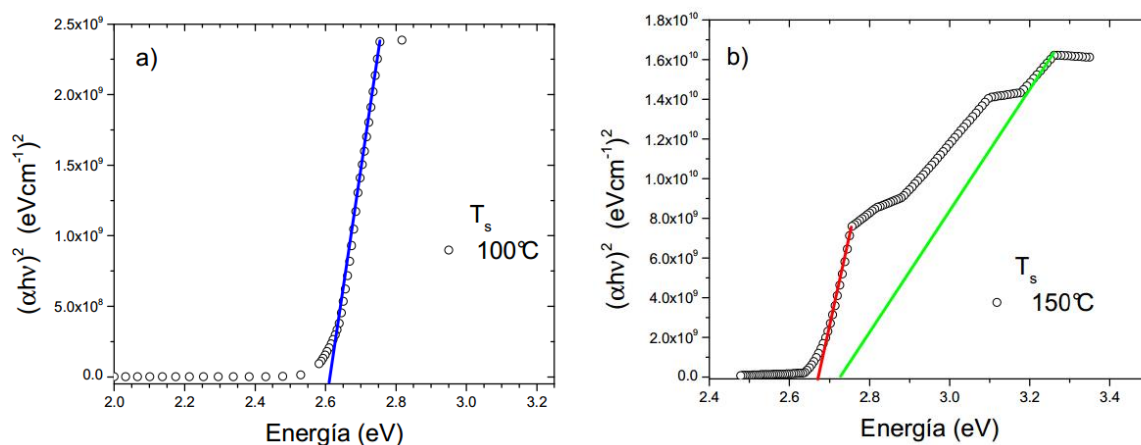


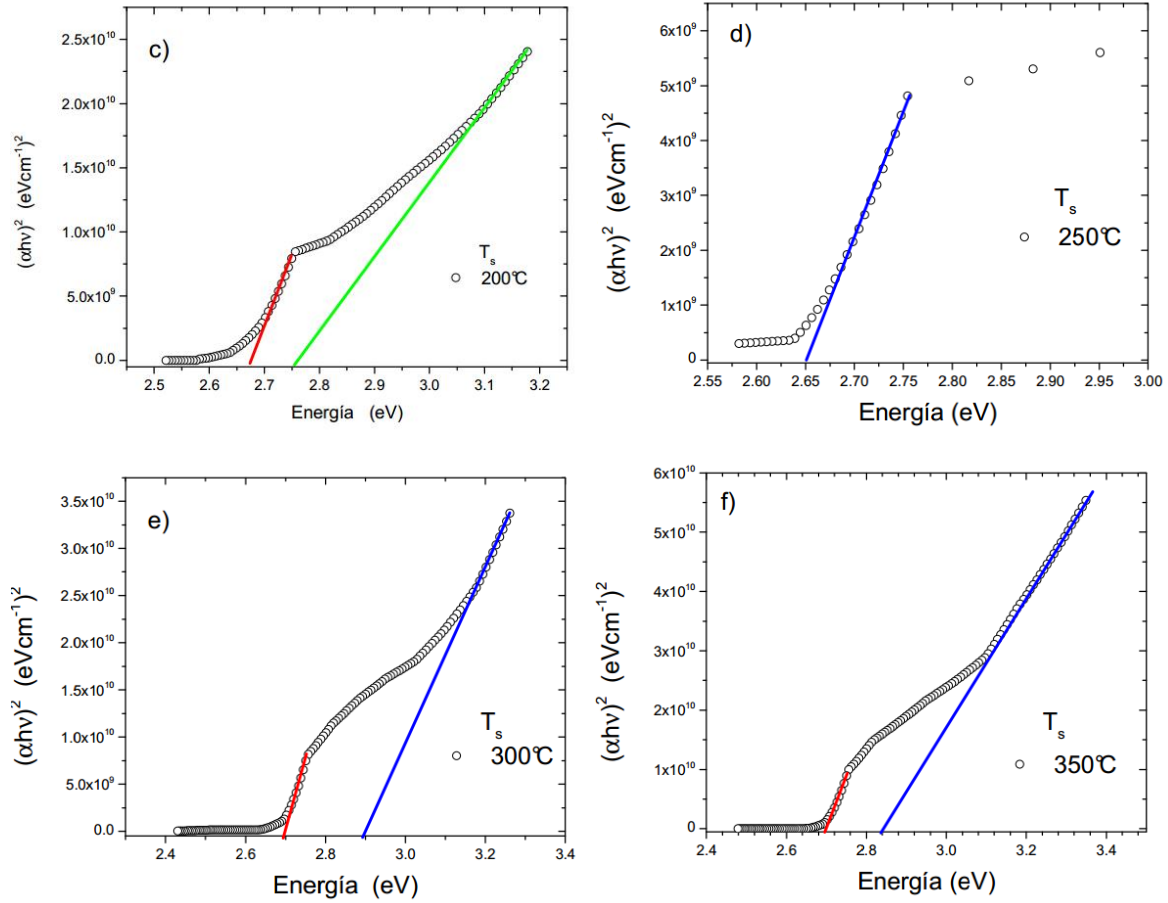
**Figura 3.12:** Espectro de absorción a diferentes temperaturas de sustrato para tiempos de 5 minutos (a) y 10 minutos (b).

De los espectros se distingue una región de alta absorción para longitudes de ondas menores a 500 nm, además se obtienen valores de absorción óptica del orden de  $10^4$   $\text{cm}^{-1}$  [22]. Estos valores son característicos de estas muestras y corresponden a absorción de luz debido a transiciones intrínsecas directas desde la banda de valencia a la banda de conducción. Para un semiconductor de gap directo, como es el caso del material en estudio, se calcula la brecha de energía prohibida por medio de la relación

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3.1)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $A$  es una constante que surge al usar la regla de oro de Fermi para transiciones electrónicas banda-banda y  $E_g$  es la brecha de energía prohibida o gap óptico del material. En la **Figura 3.13**, se muestra la curva  $(\alpha h\nu)^2$  en función de  $h\nu$  para las muestras preparadas a tiempo de depósito de 10 minutos, el gap óptico es determinado extrapolando la parte lineal de la curva con el eje de energías. Como se puede ver en la zona de alta absorción, aparecen dos regiones lineales con pendiente diferente. Este cambio en la pendiente en la zona de alta absorción está relacionada con las transiciones  $E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$  y  $E_g(\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$  [57 - 58]. La existencia de estas transiciones se explica por el desdoblamiento espín-órbita de las bandas de valencia y de conducción en estos materiales (**Figura 1.10**). Como se mencionó, el cambio en la pendiente es un indicativo de que más de una transición energética ocurre entre las bandas de energía del semiconductor. Al absorberse la luz de la respectiva energía, electrones desde la banda de huecos livianos son enviados a la banda de conducción; al aumentar la energía del fotón, ocurren transiciones  $E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$ . En la **Figura 3.13**: (a) y (d), no se observa la transición  $E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$ , esto posiblemente se debe a que el espesor de estas dos últimas no permiten detectar este fenómeno.





**Figura 3.13:** Determinación del gap óptico de las muestras preparadas a temperaturas sustratos de (a) 100 °C, (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 250 °C, (e) 300 °C y (f) 350 °C.

En la **Tabla 3.4** se resumen los valores obtenidos para las transiciones  $E_g (\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$  y  $E (\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$  para las diferentes temperaturas de crecimiento a tiempo de depósito de 5 minutos. De la **Tabla 3.4** se puede ver que el gap del material es del orden de 2.66 eV y prácticamente no es afectado por la temperatura del sustrato.

**Tabla 3.4:** Valores de energía gap para las transiciones electrónicas directas  $E_g (\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$  y  $E (\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$  en películas delgadas de ZnSe depositadas a diferentes temperaturas.

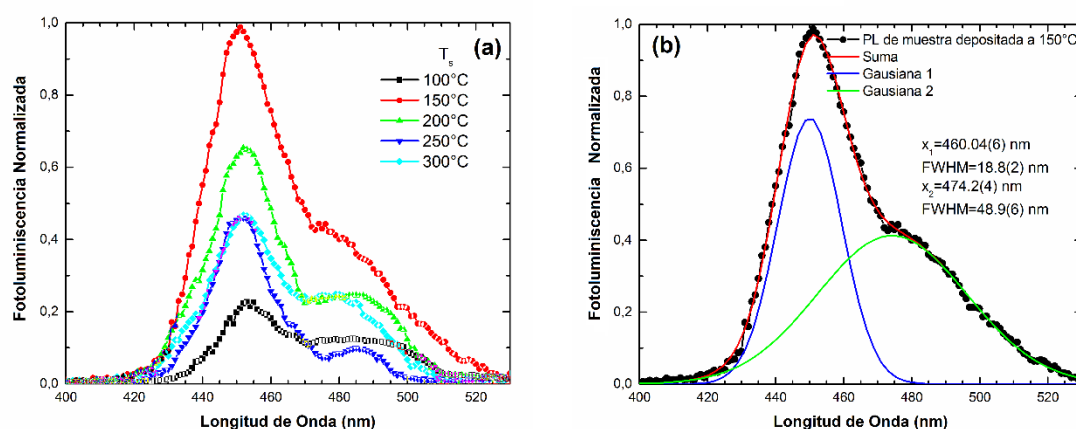
$T_s$ (°C)	$E_g (\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$ (eV)	$E (\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$ (eV)	$\Delta_{SO}$ (eV)
100	2.62	-	-
150	2.67	2.72	0.05
200	2.67	2.75	0.08

$T_s$ (°C)	$E_g (\Gamma_8^v - \Gamma_6^c)$ (eV)	$E (\Gamma_7^v - \Gamma_6^c)$ (eV)	$\Delta_{SO}$ (eV)
250	2.65	-	-
300	2.69	2.89	0.20
350	2.69	2.69	0.14

Los valores de  $\Delta_{SO}$  son del orden de 0.01 a 0.20, algunos autores han encontrado en sus cálculos valores de 0.40 eV [58]. De la tabla se observa que las muestras que presentan el valor de  $\Delta_{SO}$  más cercano al obtenido en la literatura son las muestras producidas a temperaturas de 300 y 350 °C. Este acercamiento de la energía asociada al desdoblamiento espín-órbita es un indicativo de que la calidad cristalográfica de las muestras preparadas a temperaturas de sustrato altas presentan mejor estructura cristalina que las demás. Este resultado se confirmó en las secciones anteriores con los patrones de difracción de rayos X.

### 3.1.2.2 Fotoluminiscencia

En la **Figura 3.14** (a), se muestran los espectros de fotoluminiscencia (PL) obtenidos a temperatura ambiente en las películas delgadas de ZnSe preparadas a diferentes temperaturas de sustrato. De la figura se puede ver que las muestras tienen una respuesta espectral amplia entre 430 y 520 nm. Adicionalmente se observa que las señales están formadas por dos picos, uno ubicado en 460 nm y el otro en 475 nm.



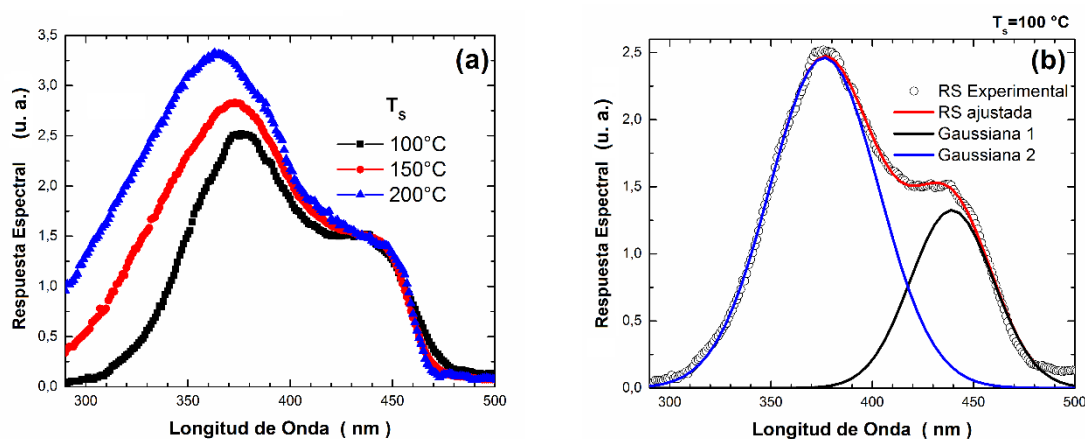
**Figura 3.14:** Curvas de fotoluminiscencia para las muestra depositadas a diferentes temperaturas (a) y curva de fotoluminiscencia ajustada para la muestra depositada a 150 °C (b).

La emisión entre 430 y 470 nm está asociada a transiciones directas entre la banda de valencia y la banda de conducción y a la que aparece entre 470 y 520 nm puede estar asociada a la recombinación de portadores a través de estados de atrapamiento de carga en las fronteras de grano.

El proceso de deconvolución con Gaussianas del espectro de PL obtenido para la muestra preparada a una temperatura de sustrato de 150 °C se presenta en la **Figura 3.14 (b)**. De la deconvolución se determinó que el espectro tiene dos contribuciones localizadas en 460 y 474 nm. El primer valor coincide con el gap del semiconductor de 2.7 eV. Se le asocia al segundo pico una energía de 2.6 eV este pico puede estar asociado con vacancias aceptoras de Se o estados donores de Zn, ubicados en la banda de conducción. Estos estados aparecen en el material debido a la policristalinidad de la película de ZnSe [59].

### 3.1.3 Fotoconductividad

En la **Figura 3.15 (a)**, se muestra la respuesta espectral (RS) fotoconductora (PC) obtenida en muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustratos y depositadas sobre sustratos de vidrio. La región entre 300 y 350 nm es conocida como una región de alta absorción ( $h\nu > E_g$ ). En esta región espectral el valor del coeficiente de absorción es del orden de los  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ . La presencia de un hombro alrededor de los 450 nm y un pico en 350 nm (**Figura 3.15 (a)**) indica que la RS de la muestra está compuesta por dos componentes de corriente. La deconvolución de las curvas de RS fue hecha usando dos gaussianas.



**Figura 3.15:** Curvas de respuesta fotoconductora de muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato depositadas sobre sustratos de vidrio



El proceso se representa en la **Figura 3.15** (b) para la muestra preparada a 100 °C. La energía asociada con cada gaussiana podría estar relacionada con las transiciones electrónicas conocidas como  $(\Gamma_8^v - \Gamma_6^c)$  y  $(\Gamma_7^v - \Gamma_6^c)$  entre bandas en el semiconductor.

La posición energética de cada uno de los picos está asociada a mecanismos de absorción intrínseca descritos arriba. Los valores de energía encontrados para cada máximo se resumen en la **Tabla 3.5**.

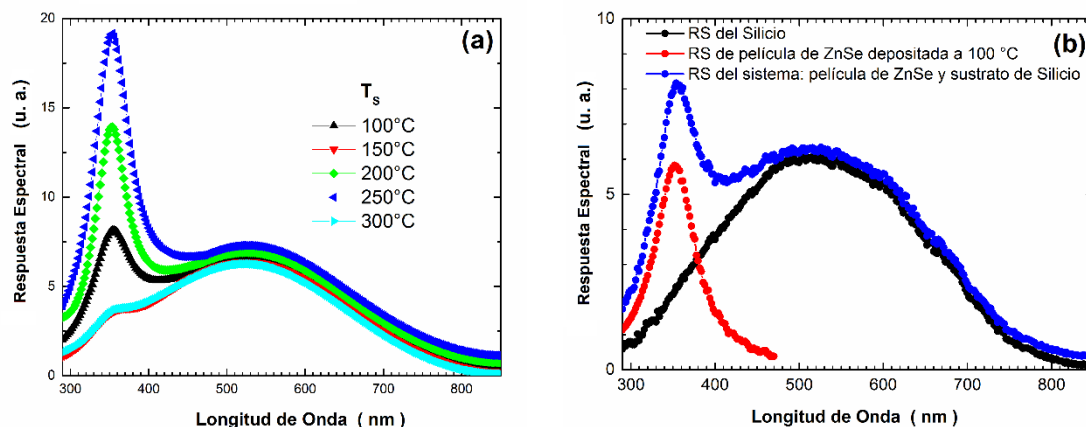
**Tabla 3.5:** Valores de las longitudes de onda y energías equivalentes asociadas a transiciones banda a banda del material como función de la temperatura de sustrato determinados a partir del análisis de la respuesta espectral.

$T_s$ (°C)	Pico N° 1		Pico N° 2		Diferencia
	$\lambda$ (nm)	$E(\Gamma_7^v - \Gamma_6^c)$ (eV)	$\lambda$ (nm)	$E_g(\Gamma_8^v - \Gamma_6^c)$ (eV)	$\Delta_{SO}$ (eV)
100	375	3.29	438	2.82	0.47
200	369	3.34	441	2.80	0.54
250	361	3.42	443	2.79	0.63

El valor de energía encontrado para la transición  $E_g(\Gamma_8^v - \Gamma_6^c)$  fue de 2.8 eV. Este valor no es afectado por la temperatura de sustrato. Vale la pena mencionar que utilizando la técnica de fotoluminiscencia se determinó un valor de 2.7 eV para esta transición.

Los valores de  $\Delta_{SO}$  coinciden y son muy cercanos a los reportados por algunos autores [58].

En la **Figura 3.16** (a) se muestra el efecto de la temperatura de sustrato en las respuestas espectrales del sistema ZnSe/Si. Cada una de las respuestas espectrales está constituida por: una contribución espectral entre 300 y 500 nm la cual está asociada con el ZnSe y la respuesta entre los 300 y 850 nm la cual es asocia a los sustratos de silicio, tal como se muestra en la **Figura 3.16** (b). En ésta figura, se muestran las respuestas espectrales de: la película de ZnSe, el sustrato de Si y el sistema ZnSe/Si. Se podría decir de la **Figura 3.16** (a) que es posible aumentar la respuesta del silicio en el UV utilizando el sistema de ZnSe/Si.



**Figura 3.16:** Curvas de respuesta fotoconductora de muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato depositadas sobre sustratos de silicio.

En todas las muestras depositadas sobre los sustratos de Si, la intensidad de la señal PC fue un orden de magnitud mayor que la intensidad de las muestras depositadas sobre vidrio. Los cambios de intensidad de la fotocorriente se podrían atribuir a la morfología de la superficie de la película. El exceso de portadores debe viajar desde el punto en que son generados al electrodo. En la dirección paralela a la superficie de la muestra, las muestras están compuestas por cristalitas de ZnSe separados por un sistema de barreras intercristalitas. En el límite de grano, existen un gran número de estados de captura capaces de atrapar temporalmente y por lo tanto inmovilizar portadores libres. Estos estados cargados en el límite de grano crean barreras potenciales, que se oponen al paso de los portadores de un grano a los vecinos. Cuando el tamaño de los cristalitas es pequeño, el exceso de portadores debe viajar a través de una zona formada por un gran número de barreras intergranulares, lo que provoca una gran reducción de la movilidad del portador y por lo tanto una reducción en la fotocorriente.

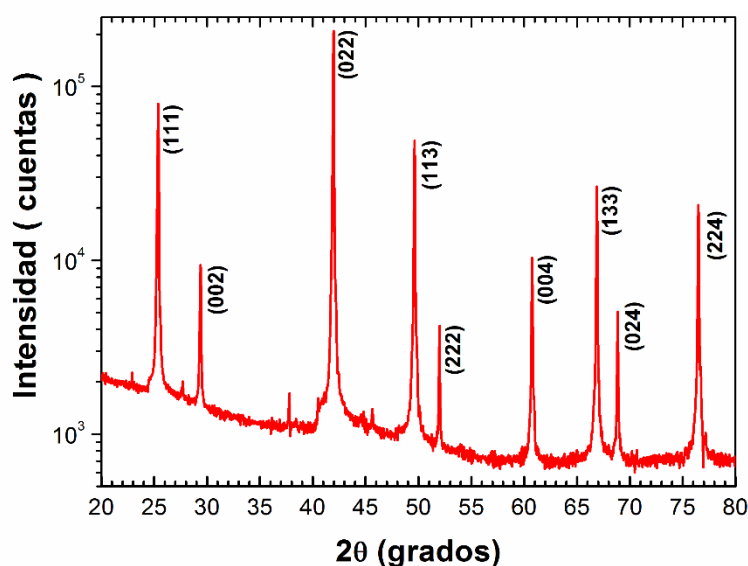
Cuando el cristalito es más grande el número de fronteras se reduce, lo que se refleja como un aumento en la movilidad del portador y por lo tanto un aumento en la fotocorriente. Como pueden verse en las **Tabla 3.2** y **Tabla 3.3**, el tamaño es más grande en las muestras depositadas sobre los sustratos de silicio, donde la señal fotoconductora es de mayor intensidad. Las señales obtenidas en muestras preparadas sobre silicio a 150 y 300 °C fueron las menos intensas y la respuesta PC del silicio prevalece en la respuesta de todas las estructuras. Se obtuvo la señal más intensa del ZnSe en la muestra preparada a 250 °C, el mismo comportamiento se obtuvo en las muestras depositadas sobre los sustratos de vidrio.



## 3.2 Películas Delgadas de ZnTe

### 3.2.1 Caracterización Estructural

La **Figura 3.17** muestra el patrón de DRX del polvo de ZnTe, material que fue utilizado para el crecimiento de las películas delgadas de ZnTe. La indexación del patrón determinó que este material cristaliza de acuerdo a la ficha cristalográfica registrada con el código **ICSD** [96-900-8859]. Esta ficha corresponde a una estructura cúbica tipo zinc-blenda, con parámetro de red  $a = 6.0890 \text{ \AA}$ , grupo espacial F-43m y número de grupo espacial 216.



**Figura 3.17:** Patrón de Difracción de rayos X del material precursor usado para el crecimiento de películas delgadas de ZnTe.

El parámetro de red determinado para el polvo de ZnTe fue de  $\langle a \rangle = 6.0892 \text{ \AA}$ , con un tamaño de cristalito de  $\langle D \rangle \approx 977 \text{ \AA}$ . En la **Tabla 3.6** se muestran los parámetros cristalográficos encontrados a partir de la indexación del patrón de DRX.

El patrón de DRX muestra que el material presenta los picos de difracción correspondientes a los planos (111), (022), (113), (004), (133), indicando que este material es policristalino.

**Tabla 3.6:** Parámetros cristalográficos obtenidos en el polvo de ZnTe.

Plano (h k l)	2θ (°)	Parámetro de Red (Å)	FWHM (grados)	Tamaño de cristalito (Å)
(1 1 1)	25.3641	6.0772	0.1080	787

---

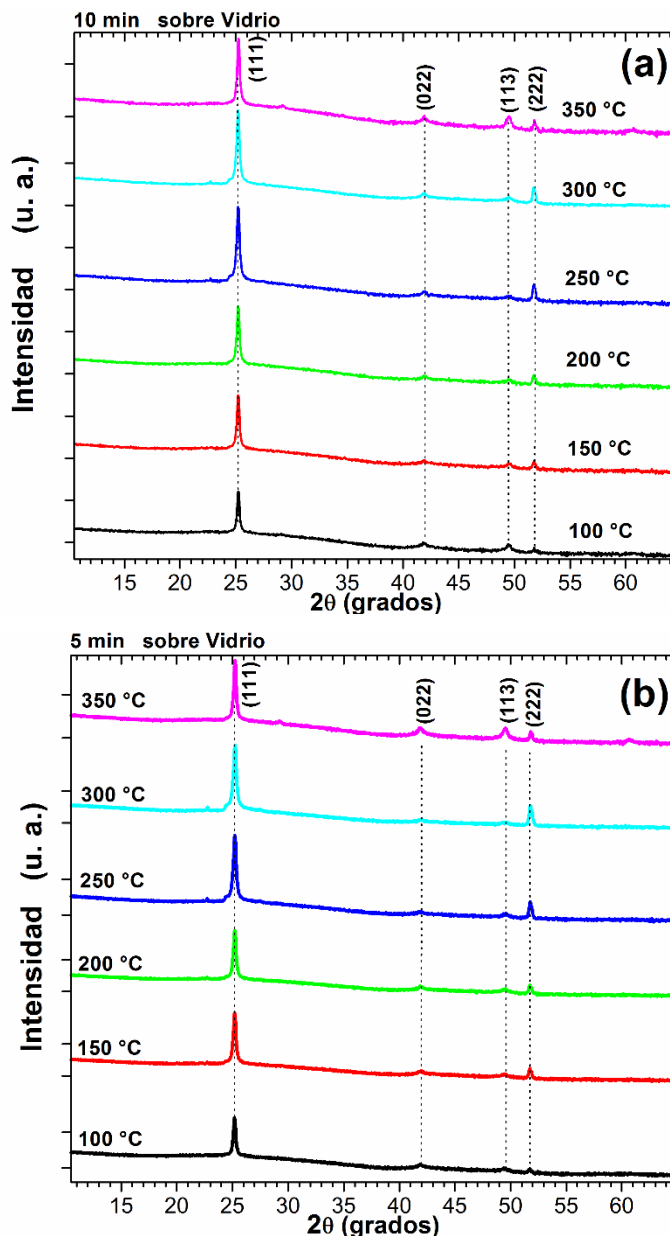
(0 0 2)	29.3484	6.0816	0.1100	780
(0 2 2)	41.9540	6.0860	0.0900	987
(1 1 3)	49.6096	6.0897	0.0954	958
(2 2 2)	51.9746	6.0898	0.0900	1026
(0 0 4)	60.7555	6.0930	0.0970	992
(1 3 3)	67.0534	6.0942	0.0889	1120
(0 2 4)	68.8341	6.0949	0.0940	1070

---

### 3.2.1.1 Influencia de la temperatura de sustrato sobre las propiedades estructurales de las películas delgadas de ZnTe depositadas sobre sustratos de vidrio

En esta sección se estudia el efecto que tiene la temperatura de sustrato sobre las propiedades estructurales de películas delgadas de ZnTe depositadas sobre sustratos de vidrio. Las muestras estudiadas para tal fin, fueron depositadas con tiempos de depósito de 5 y 10 minutos y temperaturas de sustratos entre 100 a 350°C. La presión base se mantuvo en  $8.6 \times 10^{-6}$  mbar y temperatura del evaporador en 650°C. En la **Figura 3.18**: (a) y (b) se presentan los difractogramas obtenidos en las películas.

Los patrones de difracción evidencian que las muestras son policristalinas. Se determinó que los picos de difracción están asociados a las líneas de difracción (111), (022), (113), (222), pertenecientes a la fase cúbica del ZnTe tipo Zinc-Blenda de la carta cristalográfica ICSD [96-900-8859]. Adicionalmente de los difractogramas se observa que la intensidad del pico (111) se incrementa a medida que la temperatura de sustrato aumenta, mostrando que las muestras presentan una orientación preferencial de crecimiento en esta dirección.



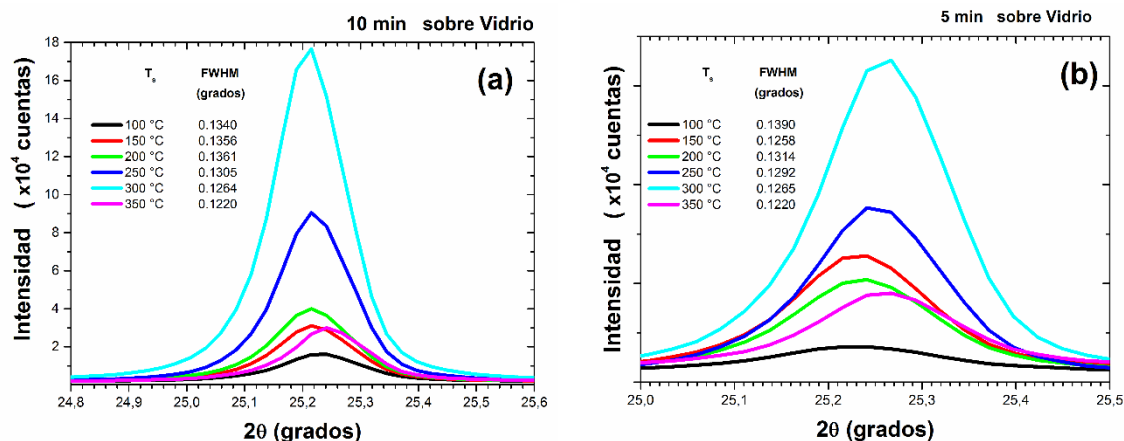
**Figura 3.18:** Patrones de DRX de películas delgadas de ZnTe preparadas a diferentes  $T_s$  crecidas sobre sustratos de vidrio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b)

El parámetro de red (**P. Red.**), la calidad cristalina (**FWHM**) y el tamaño de cristalito (**T. C.**) de las muestras depositadas sobre vidrio preparadas a diferentes temperaturas de sustrato y tiempos de depósitos, fueron determinados a partir de la línea de difracción (111), como se muestra en la **Tabla 3.7**.

**Tabla 3.7:** Parámetros estructurales determinados a partir de la línea de difracción (111) en las películas delgadas de ZnTe/Vidrio.

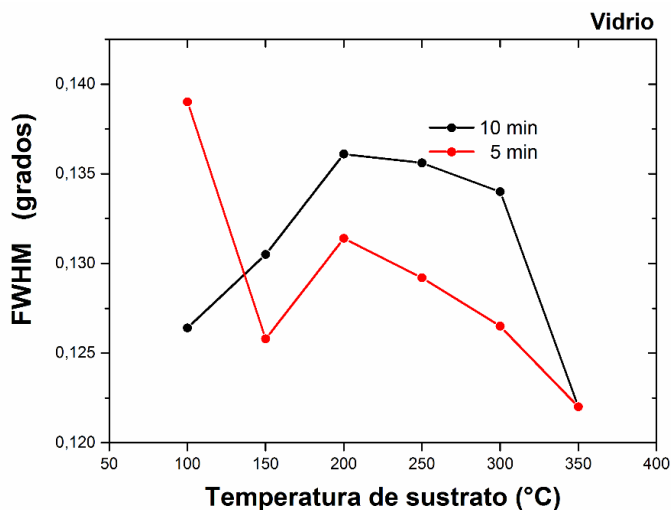
$T_s$ (°C)	10 minutos			5 minutos		
	P. Red. (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)	P. Red. (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)
100	6.1190	0.1264	673	6.1221	0.1390	612
150	6.1167	0.1305	652	6.1190	0.1258	676
200	6.1176	0.1361	625	6.1177	0.1314	647
250	6.1167	0.1356	627	6.1155	0.1292	658
300	6.1137	0.1340	635	6.1120	0.1265	672
350	6.1106	0.1220	697	6.1107	0.1220	697

La **Figura 3.19: (a) y (b)**, evidencia un aumento en la intensidad de la línea de difracción (111) a medida que aumenta la temperatura de sustrato, para las muestras preparadas sobre sustratos de vidrio a tiempos de 10 y 5 minutos.



**Figura 3.19:** Picos de difracción asociados al plano (111) de muestras preparadas a diferentes  $T_s$  crecidas sobre sustratos de vidrio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b)

En la **Figura 3.20** se muestra el comportamiento que tiene el FWHM en función de la temperatura de sustrato, donde se puede observar que éste valor disminuye al incrementar la temperatura de sustrato indicando que la calidad cristalina de las películas aumenta. Esto se evidencia en el valor del tamaño de cristalito (**Tabla 3.7**). Así mismo, las muestras que presentan mejor calidad cristalina son las muestras depositadas a 350 °C



**Figura 3.20:** Cambio de FWHM en función de la temperatura para muestras depositadas sobre sustratos de vidrio preparadas a 10 y 5 minutos.

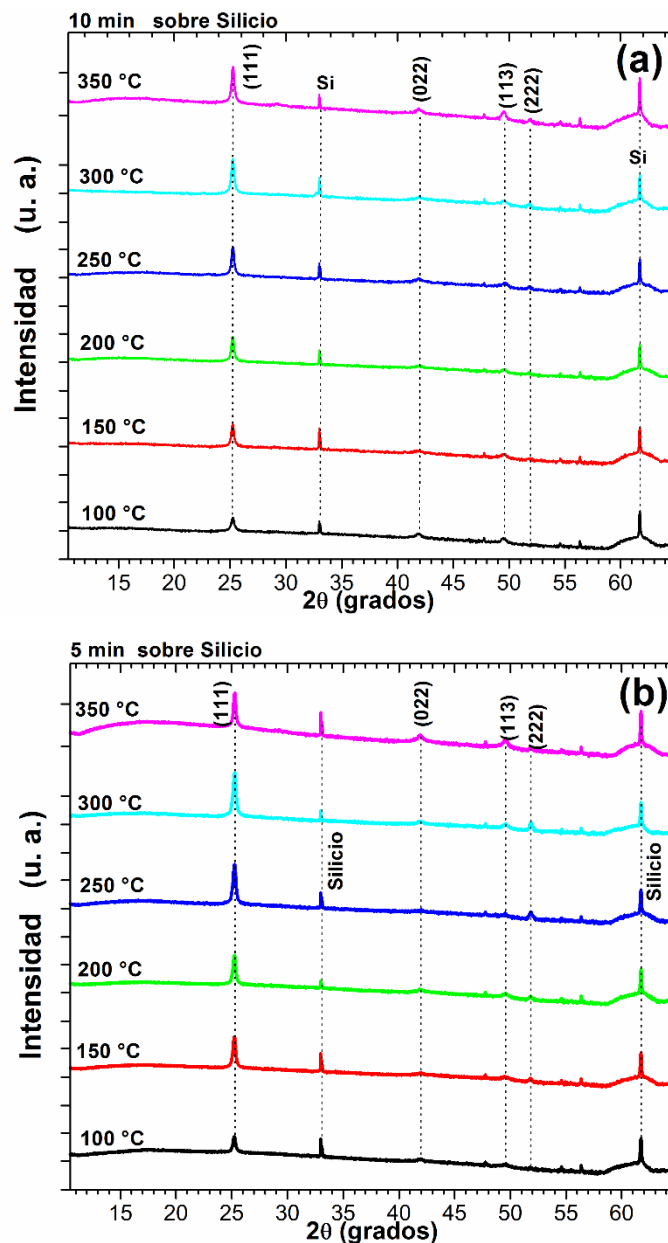
### 3.2.1.2 Influencia de la temperatura de sustrato sobre las propiedades estructurales de las películas delgadas de ZnTe depositadas sobre sustratos de silicio

A continuación, se presenta el estudio de las propiedades estructurales de las películas delgadas de ZnTe depositadas sobre sustratos de silicio monocristalino (100) tipo-p (Boro) como función de la temperatura de sustrato.

La **Figura 3.21** muestra los difractogramas de las películas delgadas de ZnTe para las muestras depositadas sobre silicio monocristalino durante 10 y 5 minutos en función de la temperatura de sustrato, crecidas a una presión de vacío de  $8.6 \times 10^{-6}$  mbar y temperatura del evaporador de 650 °C.

Los difractogramas indican que el material de las películas delgadas de ZnTe depositadas sobre silicio es policristalino, con picos de difracción asociados a los planos cristalográficos (111), (022), (113), (222). Un aumento en la intensidad de la línea de difracción (111) es observada al incrementar la temperatura de sustrato, por tanto, las películas exhiben una orientación preferencial en esta dirección.





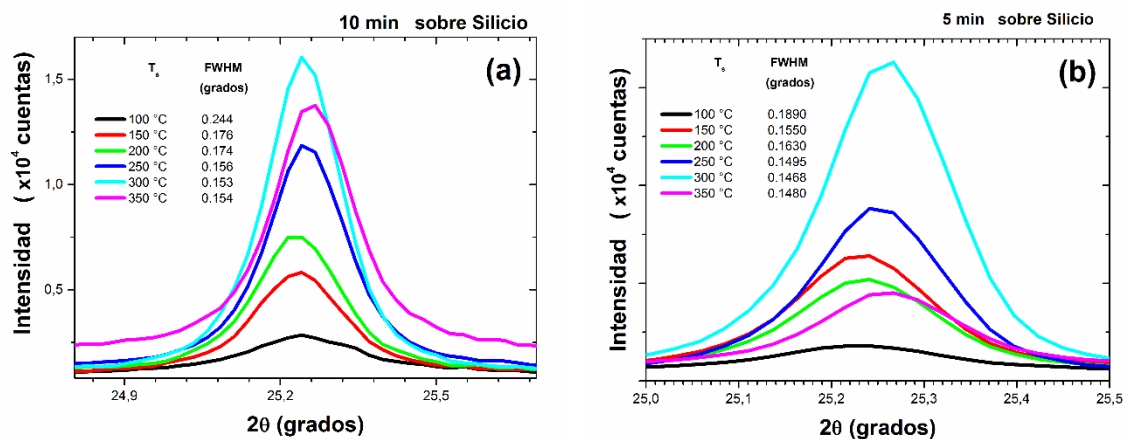
**Figura 3.21:** Patrones de DRX de películas delgadas de ZnTe preparadas a diferentes  $T_s$  crecidas sobre sustratos de silicio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b).

La línea de difracción (111), es la línea que presenta mayor intensidad en las muestras depositadas sobre silicio preparadas a diferentes temperaturas de sustrato y tiempos de depósitos, y para éstas, se determinaron el parámetro de red (**P. Red.**), la calidad cristalina (**FWHM**) y el tamaño de cristalito (**T. C.**), como se muestra en la **Tabla 3.8**.

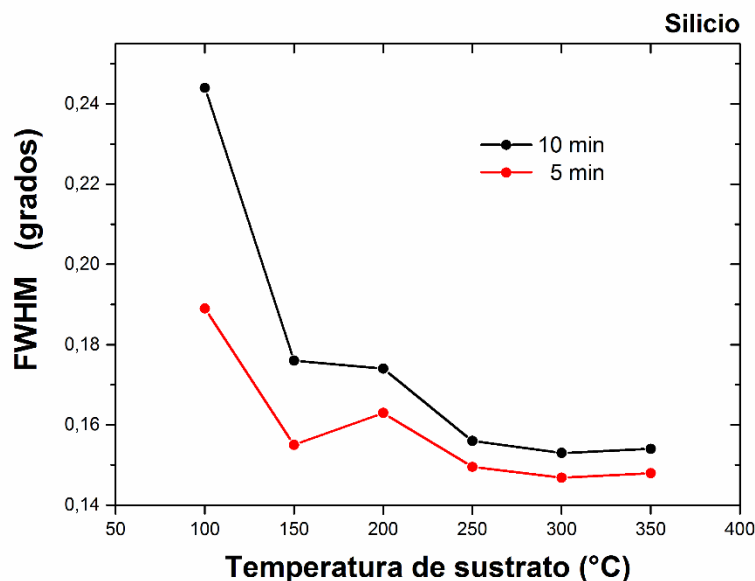
**Tabla 3.8:** Parámetros Estructurales determinados a partir de la línea de difracción (111), en las películas delgadas de ZnTe/Si.

$T_s$ (°C)	10 minutos			5 minutos		
	P. Red. (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)	P. Red. (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)
100	6.1100	0.2440	349	6.1141	0.1890	450
150	6.1126	0.1760	483	6.1134	0.1550	549
200	6.1132	0.1740	489	6.1126	0.1630	522
250	6.1090	0.1560	545	6.1095	0.1495	569
300	6.1106	0.1530	556	6.1073	0.1468	579
350	6.1061	0.1540	552	6.1064	0.1480	575

En la **Figura 3.22:** (a) y (b), se muestra que la intensidad de la línea de difracción (111) para las muestras preparadas sobre sustratos de vidrio a tiempos de 10 y 5 minutos, a medida que la temperatura de sustrato.

**Figura 3.22:** Picos de difracción asociados al plano (111) de muestras preparadas a diferentes  $T_s$  crecidas sobre sustratos de silicio depositadas a: 10 minutos (a) y 5 minutos (b)

El comportamiento que tiene el FWHM de las muestras en función de la temperatura de sustrato se muestra en la **Figura 3.23**, en ésta se puede observar que éste valor disminuye al incrementar la temperatura de sustrato indicando que la calidad cristalina de las películas es incrementada. Esto se evidencia en el valor del tamaño de cristalito (**Tabla 3.8**).

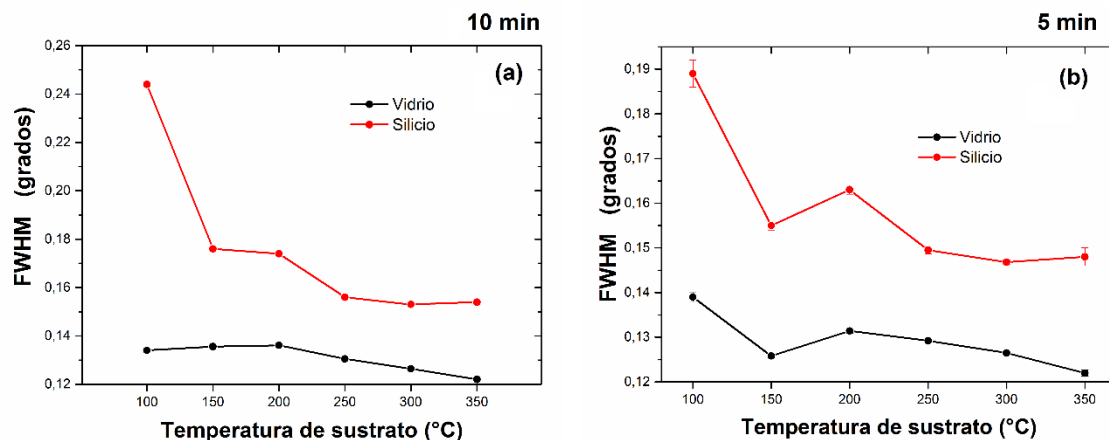


**Figura 3.23:** Cambio de FWHM en función de la temperatura para muestras depositadas sobre sustratos de vidrio preparadas a 10 y 5 minutos.

El tamaño de cristalito obedece el comportamiento inverso al FWHM, como se muestra en la **Tabla 3.8**, por tanto, el valor de éstos se incrementa al aumentar la temperatura de sustrato. Las muestras depositadas a una temperatura de sustrato de 350 °C son las que presentan mejor calidad cristalina.

Se puede concluir que las muestras que son crecidas sobre sustratos de silicio muestran similares características cristalográficas comparadas con las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio.

La **Figura 3.24: (a) y (b)** muestra el comportamiento que tiene el FWHM como función de la temperatura de sustrato, para cada uno de los sustratos de vidrio y silicio y tiempos de depósito de 5 y 10 minutos. Se puede observar que las muestras depositadas sobre vidrio presentan una mejor calidad cristalina respecto a las depositadas sobre silicio.

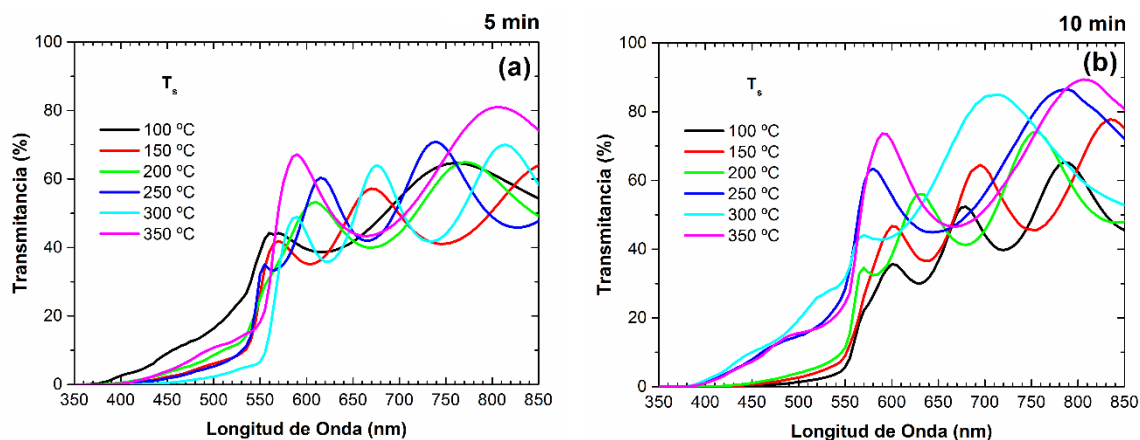


**Figura 3.24:** Cambios FWHM del pico de difracción del plano (111) para las muestras depositadas sobre vidrio y silicio para tiempos de 10 min (a) y 5 min (b).

### 3.2.2 Caracterización Óptica

#### 3.2.2.1 Transmitancia

Las películas delgadas de ZnTe depositadas sobre sustratos de vidrio preparadas a diferentes temperaturas de sustrato fueron caracterizadas con medidas de transmitancia en la región espectral comprendida entre 300 – 850 nm. Se determinaron las propiedades ópticas de las películas simulando teóricamente los espectros experimentales. Detalles del cálculo se dieron en la sección 2.3.4.2. Las constantes determinadas fueron la variación espectral de la parte real del índice de refracción y el coeficiente de absorción. La **Figura 3.25** muestra los espectros de transmitancia de las películas delgadas de ZnTe para las muestras crecidas sobre sustratos de vidrio preparadas a 5 y 10 minutos y depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. Durante el crecimiento de las películas se mantuvo constante la presión en la cámara de vacío en  $8.6 \times 10^{-6}$  mbar y la temperatura del evaporador a 650 °C.



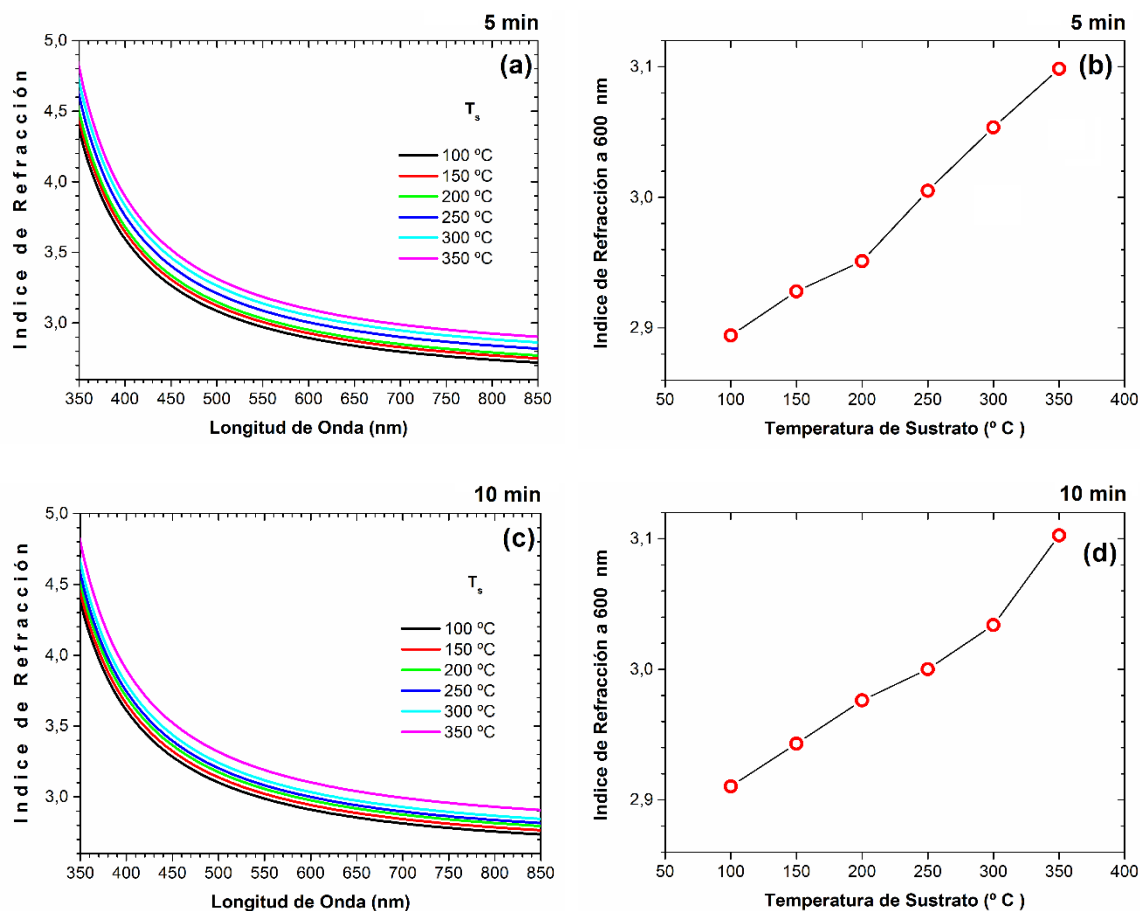
**Figura 3.25:** Espectros de transmitancia de películas delgadas de ZnTe a diferentes temperaturas de sustrato depositadas sobre vidrio a 5 minutos (a) y 10 minutos (b).

Los espectros de transmitancia presentan una región semitransparente entre (600-850) y una zona de alta absorción para longitudes de onda menores a 600 nm. Alrededor de 550 nm todos los espectros exhiben un comportamiento lineal, el cual indica cualitativamente que se trata de un semiconductor de gap directo. Los máximos y mínimos de interferencia son producidos por interferencia constructiva y destructiva de haces reflejados en las interfaces aire/ZnTe y ZnTe/vidrio.

De los espectros de transmitancia y usando el método descrito en el sección 2.3.4.2 se obtuvo la variación espectral de la parte real del índice de refracción y la variación espectral del coeficiente de absorción.

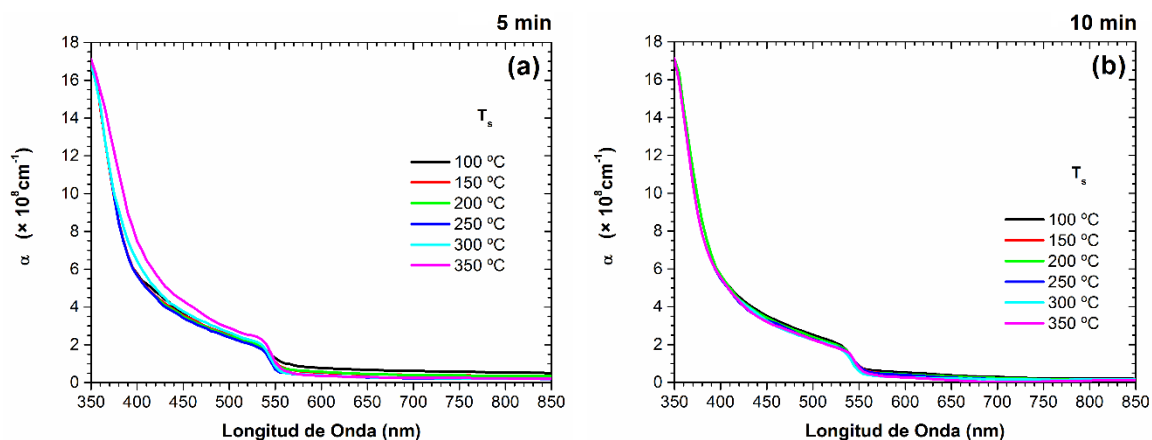
La **Figura 3.26:** (a) y (c) muestra la variación espectral del índice de refracción de las películas delgadas de ZnTe crecidas durante 5 y 10 minutos a diferentes temperaturas de sustrato.

En la **Figura 3.26:** (b) y (d) se muestra la variación del índice de refracción  $n$  a una longitud de onda de 600nm. En la figura, se observa que el índice de refracción se incrementa con la temperatura de sustrato, este comportamiento es atribuido al mejoramiento en la cristalinidad de las películas al aumentar la temperatura de sustrato.



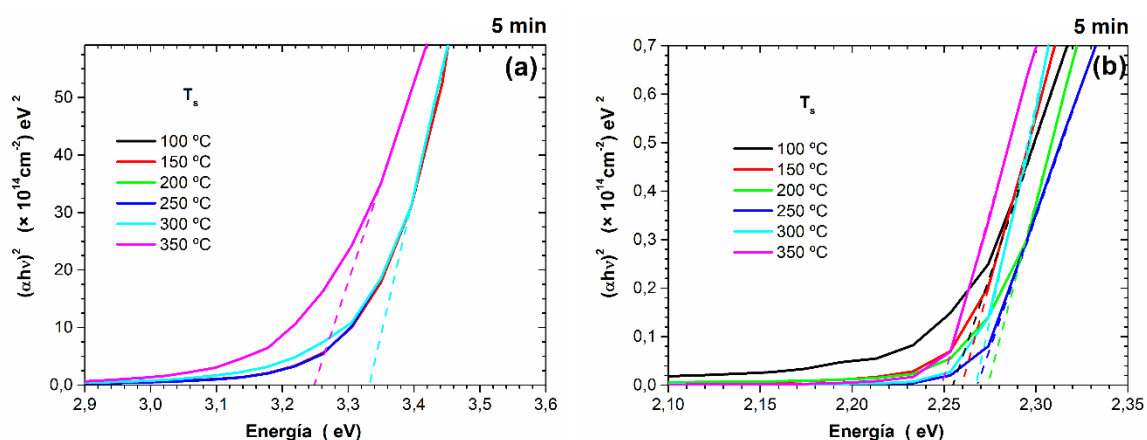
**Figura 3.26:** Variación espectral del índice de refracción de películas delgadas de ZnTe crecidas 5 min (a) y 10 min(c) y valores de  $n$  a 600 nm para las muestras crecidas a 5 min (b) y 10 min(d) a diferentes temperaturas de sustrato.

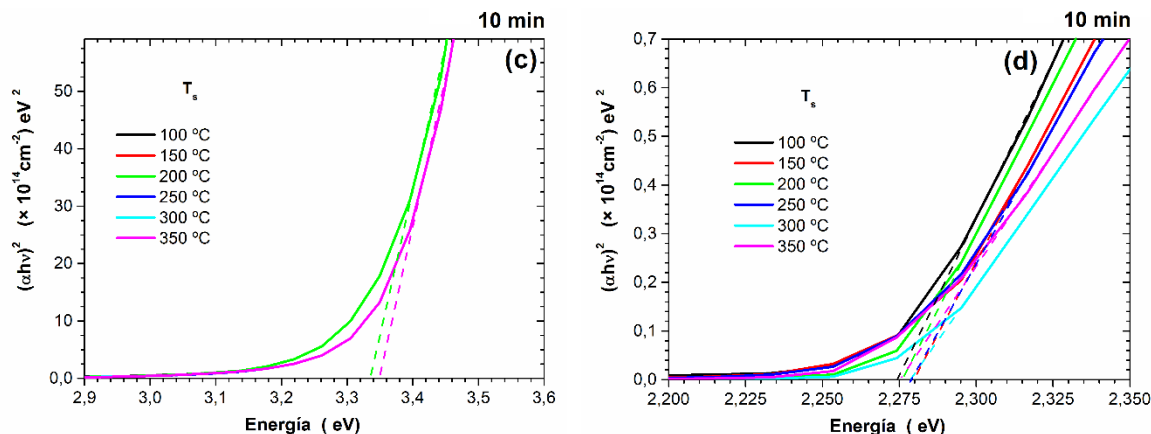
Los valores obtenidos son comparables con los reportados por otros autores [52]. Además, en la figura se observa que el índice de refracción disminuye a medida que la longitud de onda aumenta, resultado que concuerda con la dispersión normal del índice de refracción. La variación espectral del coeficiente de absorción como función de la temperatura de sustrato para las películas delgadas de ZnTe depositadas a 5 y 10 minutos se muestran en la **Figura 3.27:** (a) y (b).



**Figura 3.27:** Espectros de absorción de películas delgadas de ZnTe crecidas a diferentes temperaturas de sustrato depositadas durante 5 minutos (a) y 10 minutos (b).

En los espectros se observa una región de alta absorción para longitudes de onda menores a 550 nm, así mismo los valores de absorción óptica obtenidos son del orden de magnitud de  $10^9 \text{ cm}^{-1}$ . Estos valores son propios de estas muestras y corresponden a la absorción de la luz debido a transiciones intrínsecas del semiconductor desde la banda de valencia a la banda de conducción. En la **Figura 3.28**, se presentan las curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  separadas en dos regiones una alrededor de 2.27 eV y la otra alrededor de 3.30 eV. Estos resultados se muestran en las películas depositadas con tiempo de 5 minutos (**Figura 3.28: (a) y (b)**) y de 10 minutos (**Figura 3.28: (c) y (d)**). Estas curvas presentan dos zonas lineales con diferente pendiente.





**Figura 3.28:** Determinación del gap óptico de las películas delgadas depositadas a 5 min ((a) y (b)) y 10 min ((c) y (d)).

Estas transiciones están asociadas a transiciones directas  $E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$  y  $E_g(\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$  [61]. La existencia de estas transiciones se explica por el desdoblamiento spin orbita de las bandas de valencia y de conducción en estos materiales (**Figura 1.10**).

En la **Tabla 3.9** y

**Tabla 3.10** se resumen los valores de energía obtenidos para las transiciones  $E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$  y  $E_g(\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$  en las muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato y depositadas a 5 y 10 min.

**Tabla 3.9:** Valores de energía obtenidos en las transiciones electrónicas  $E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$  y  $E_g(\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$  en las películas delgadas de ZnTe preparadas a 5 min y con diferentes temperaturas.

$T_s$ (°C)	$E_g(\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$ (eV)	$E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$ (eV)	$\Delta_{so}$ (eV)
100	2.25	3.33	1.08
150	2.26	3.33	1.07
200	2.27	3.33	1.06
250	2.27	3.33	1.06
300	2.27	3.33	1.06
350	2.25	3.25	1.00



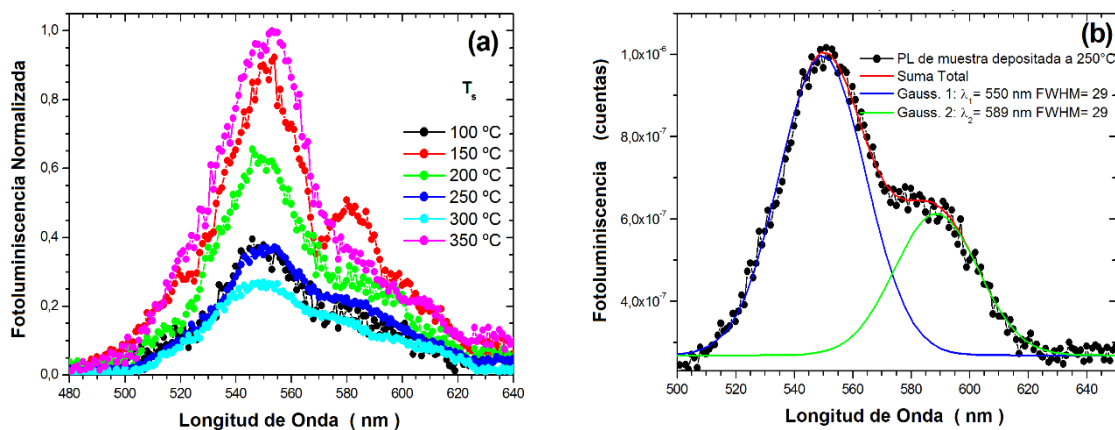
**Tabla 3.10:** Valores de energía obtenidos en las transiciones electrónicas  $E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$  y  $E_g(\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$  en las películas delgadas de ZnTe preparadas a 10 min y con diferentes temperaturas.

$T_s$ (°C)	$E_g(\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$ (eV)	$E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$ (eV)	$\Delta_{SO}$ (eV)
100	2.27	3.33	1.06
150	2.28	3.35	1.07
200	2.28	3.34	1.06
250	2.28	3.35	1.07
300	2.28	3.35	1.07
350	2.28	3.35	1.07

De las tablas se observa que los valores de  $\Delta_{SO}$  encontrados tiene un valor de 1.07 eV. Este valor es similar al reportado por otros autores [62].

### 3.2.2.2 Fotoluminiscencia

En la **Figura 3.29** (a) se presentan los espectros de fotoluminiscencia de las películas delgadas de ZnTe preparadas a diferentes temperaturas de sustrato. Los espectros son anchos y se encuentran ubicados entre 500 y 620 nm [63].



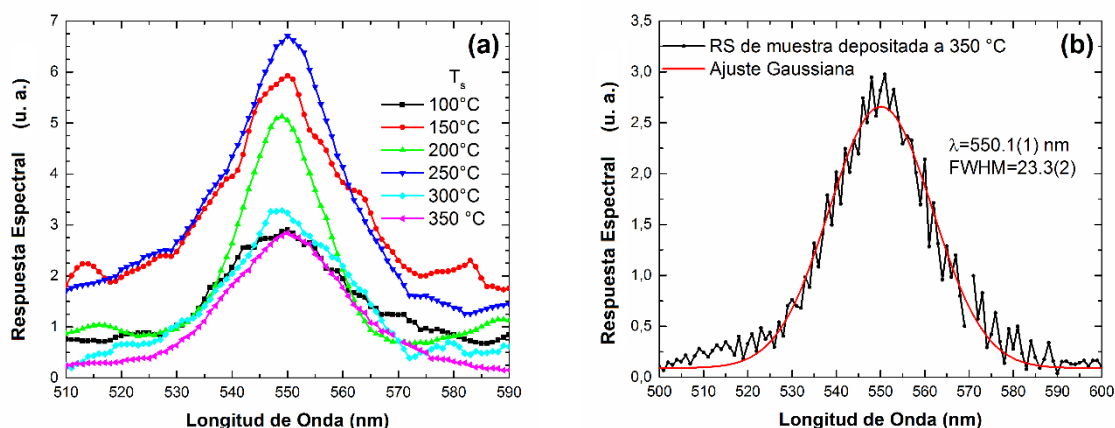
**Figura 3.29:** Curvas de fotoluminiscencia para las muestras de ZnTe depositadas a diferentes temperaturas de sustrato (a) y curva de fotoluminiscencia ajustada para la muestra depositada a 250 °C (b).

En la **Figura 3.29** (b) se observa el proceso de deconvolución con Gaussianas del espectro de PL obtenido para la muestra preparada a una temperatura de sustrato de 250 °C. De acuerdo a la deconvolución se obtienen dos contribuciones: una en 550 nm asociada a

transiciones entre el borde superior de la banda de valencia y el borde inferior de la banda de conducción y la segunda contribución es asociada a vacancias de Zn y Te en las muestras [64].

### 3.2.3 Fotoconductividad

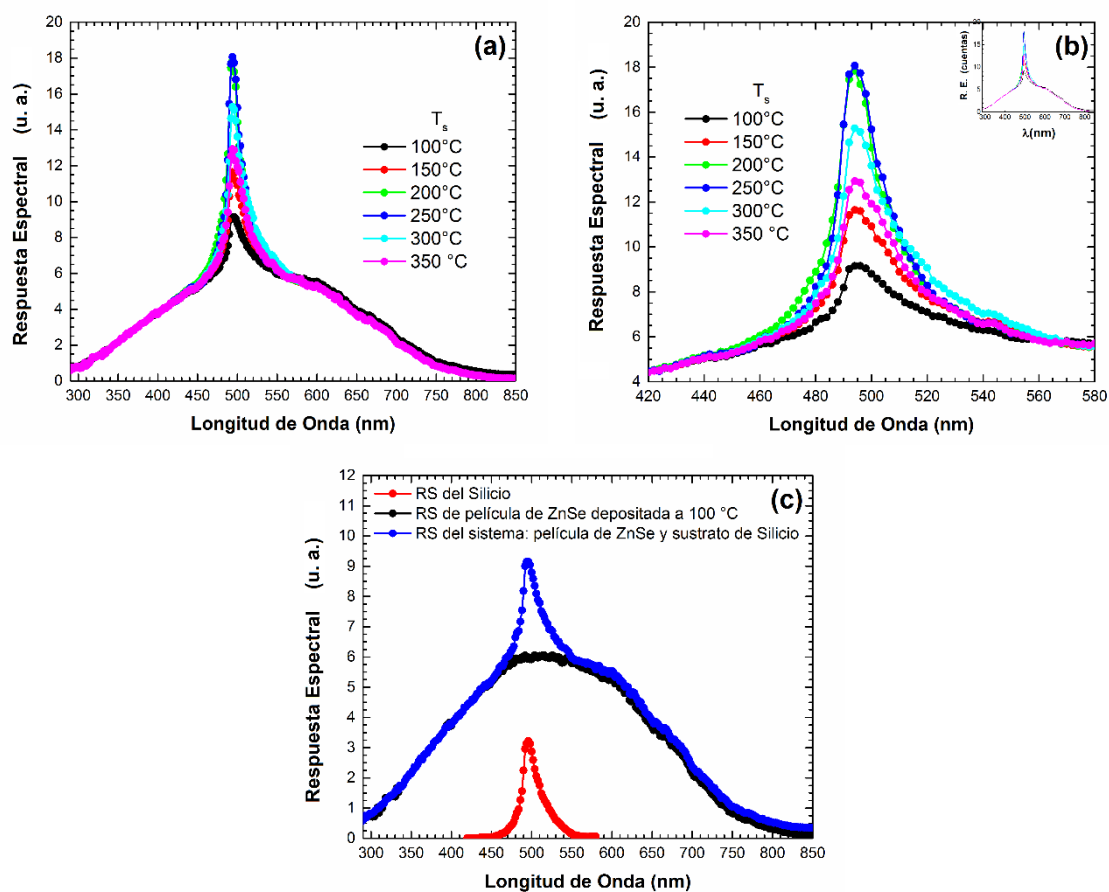
En la **Figura 3.30** (a), muestra la respuesta espectral (RS) fotoconductor (PC) obtenida en muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustratos y depositadas sobre sustratos de vidrio.



**Figura 3.30:** Curvas de respuesta fotoconductor de muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato depositadas sobre sustratos de vidrio.

En la **Figura 3.31** (a) se muestra el efecto de la temperatura de sustrato en las respuestas espectrales del sistema ZnTe/Si. Cada respuesta espectral está constituida por dos contribuciones: entre 460 y 580 nm la cual está asociada con el ZnTe (**Figura 3.31** (b)) y la respuesta entre 300 y 850 nm se asocia a los sustratos de silicio. En la **Figura 3.31** (c) se muestran las respuestas espectrales de: la película de ZnTe, sustrato de Si y el sistema ZnTe/Si.

Del estudio de propiedades ópticas de este material se determinó que las películas tienen un gap de 2.27 eV, por lo que el origen de la respuesta espectral entre 360 y 480 nm es debida a transiciones directas desde el borde superior de la banda de valencia al borde inferior de la banda de conducción.

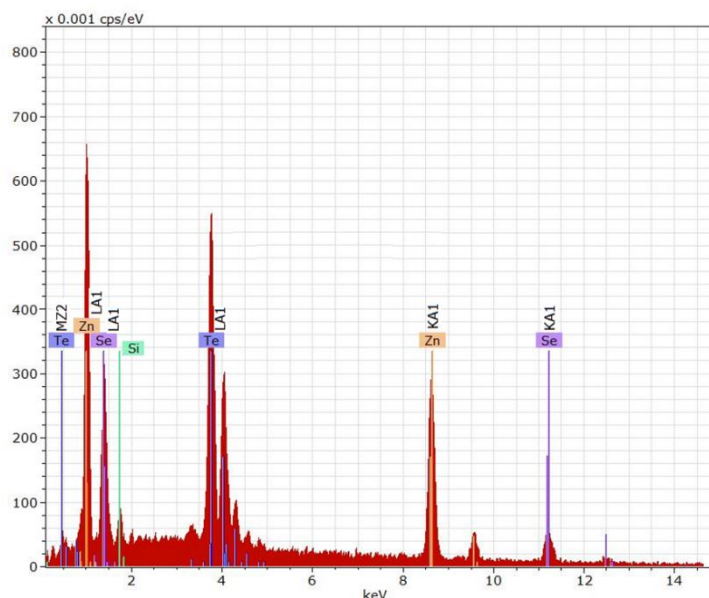


**Figura 3.31:** Curvas de respuesta fotoconductora de muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato depositadas sobre sustratos de silicio

### 3.3 Películas Delgadas de $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$

#### 3.3.1 Determinación de la composición de las muestras del material ternario

En esta sección se estudia el efecto que tiene la temperatura de sustrato sobre la estequiometría de las películas delgadas semiconductoras de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  crecidas sobre sustratos de Vidrio tipo Corning Glass y silicio tipo p (Boro). Las muestras fueron depositadas con tiempos de depósito de 10 minutos, temperaturas de sustrato entre 60 y 350 °C y diámetro de salida transversal del vapor de ZnTe de  $\phi = 0.5$ ,  $\phi = 0.9$ ,  $\phi = 1.5$  y  $\phi = 2.0$  milímetros. El análisis cuantitativo de las muestras de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  fue llevado a cabo usando la técnica de espectroscopia de electrones dispersados de rayos – EDAX y a partir de éstos se determinó el porcentaje de peso atómico para el Zinc, Selenio y Telurio. En todos los espectros EDAX se lograron identificar las líneas características de las series K y L del Zinc y el Selenio y las series M y K del Telurio. Estos resultados confirman la existencia de los tres elementos en las muestras. En la **Figura 3.32** se observa el espectro EDAX de la muestras preparada a una temperatura de sustrato de 60 °C y  $\phi = 1.5$  mm, depositada sobre un sustrato de vidrio.



**Figura 3.32:** Espectro EDAX de la muestra preparada a  $T_s = 60$  °C y  $\phi = 1.5$  mm, depositada sobre sustrato de vidrio.

A continuación, se recopilan los resultados obtenidos para todas las muestras en función de la temperatura de sustrato y para los diferentes diámetros de salida del vapor de ZnTe. El

porcentaje de error asociado con la determinación del porcentaje de concentración de los elementos fue del 3%.

- **Efecto de la temperatura de sustrato sobre las muestras depositadas sobre vidrio y silicio para  $\phi = 0.5$  mm.**

**Tabla 3.11:** Valores obtenidos del porcentaje en peso atómico de Zn, Se y Te y composición X (concentración de Te) de las muestras depositadas con  $\phi = 0.5$  mm en función de la temperatura de sustrato.

Sustrato de Vidrio					
$T_s$ (°C)	Zinc (%)	Selenio (%)	Telurio (%)	Composición	X
60	39.16	34.28	26.56	Zn Se <sub>0.56</sub> Te <sub>0.44</sub>	0.44
100	44.38	35.52	20.10	Zn Se <sub>0.64</sub> Te <sub>0.36</sub>	0.36
150	44.02	37.63	18.35	Zn Se <sub>0.67</sub> Te <sub>0.33</sub>	0.33
200	46.59	35.84	17.57	Zn Se <sub>0.67</sub> Te <sub>0.33</sub>	0.33
250	44.04	41.20	14.76	Zn Se <sub>0.74</sub> Te <sub>0.26</sub>	0.26
300	48.11	38.25	13.64	Zn Se <sub>0.74</sub> Te <sub>0.26</sub>	0.26
350	42.96	43.56	13.49	Zn Se <sub>0.76</sub> Te <sub>0.24</sub>	0.24

Sustrato de Silicio					
$T_s$ (°C)	Zinc (%)	Selenio (%)	Telurio (%)	Composición	X
60	43.01	43.65	13.34	Zn Se <sub>0.77</sub> Te <sub>0.23</sub>	0.23
100	45.36	48.34	6.30	Zn Se <sub>0.88</sub> Te <sub>0.12</sub>	0.12
150	42.15	53.13	4.72	Zn Se <sub>0.92</sub> Te <sub>0.08</sub>	0.08
200	44.53	52.12	3.35	Zn Se <sub>0.92</sub> Te <sub>0.08</sub>	0.08
250	43.45	54.33	2.22	Zn Se <sub>0.96</sub> Te <sub>0.04</sub>	0.04
300	40.87	57.68	1.45	Zn Se <sub>0.98</sub> Te <sub>0.02</sub>	0.02
350	42.44	57.56	0.00	Zn Se <sub>1.00</sub> Te <sub>0.00</sub>	0.00

- Efecto de la temperatura de sustrato sobre las muestras depositadas sobre vidrio y silicio para  $\phi = 0.9$  mm.

**Tabla 3.12:** Valores obtenidos del porcentaje en peso atómico de Zn, Se y Te y composición X (concentración de Te) de las muestras depositadas con  $\phi = 0.9$  mm en función de la temperatura de sustrato.

Sustrato de Vidrio					
$T_s$ (°C)	Zinc (%)	Selenio (%)	Telurio (%)	Composición	X
60	45.94	28.11	25.94	Zn Se <sub>0.52</sub> Te <sub>0.48</sub>	0.48
100	41.70	32.33	26.07	Zn Se <sub>0.55</sub> Te <sub>0.45</sub>	0.45
150	37.90	45.94	16.16	Zn Se <sub>0.64</sub> Te <sub>0.36</sub>	0.36
200	49.06	33.04	17.90	Zn Se <sub>0.65</sub> Te <sub>0.35</sub>	0.35
250	44.74	37.78	17.49	Zn Se <sub>0.68</sub> Te <sub>0.32</sub>	0.32
300	38.34	42.92	38.34	Zn Se <sub>0.70</sub> Te <sub>0.30</sub>	0.30
350	47.69	40.93	11.38	Zn Se <sub>0.78</sub> Te <sub>0.22</sub>	0.22

Sustrato de Silicio					
$T_s$ (°C)	Zinc (%)	Selenio (%)	Telurio (%)	Composición	X
60	46.34	38.35	15.31	Zn Se <sub>0.71</sub> Te <sub>0.29</sub>	0.29
100	45.81	46.74	7.44	Zn Se <sub>0.86</sub> Te <sub>0.24</sub>	0.24
150	44.36	45.59	10.05	Zn Se <sub>0.82</sub> Te <sub>0.18</sub>	0.18
200	44.48	44.92	10.60	Zn Se <sub>0.89</sub> Te <sub>0.11</sub>	0.11
250	43.82	49.90	6.28	Zn Se <sub>0.89</sub> Te <sub>0.11</sub>	0.11
300	40.89	52.81	6.30	Zn Se <sub>0.89</sub> Te <sub>0.11</sub>	0.11
350	42.40	53.73	3.87	Zn Se <sub>0.93</sub> Te <sub>0.07</sub>	0.07

- Efecto de la temperatura de sustrato sobre las muestras depositadas sobre vidrio y silicio para  $\phi = 1.5$  mm.

**Tabla 3.13:** Valores obtenidos del porcentaje en peso atómico de Zn, Se y Te y composición X (concentración de Te) de las muestras depositadas con  $\phi = 1.5$  mm en función de la temperatura de sustrato.

Sustrato de Vidrio					
$T_s$ (°C)	Zinc (%)	Selenio (%)	Telurio (%)	Composición	X
60	46.40	21.46	32.14	Zn Se <sub>0.40</sub> Te <sub>0.60</sub>	0.60
100	46.15	25.21	22.98	Zn Se <sub>0.47</sub> Te <sub>0.53</sub>	0.53
150	45.39	32.11	22.50	Zn Se <sub>0.59</sub> Te <sub>0.41</sub>	0.41
200	45.69	32.30	22.01	Zn Se <sub>0.60</sub> Te <sub>0.40</sub>	0.40
250	38.36	37.51	24.13	Zn Se <sub>0.61</sub> Te <sub>0.39</sub>	0.39
300	42.79	36.74	20.47	Zn Se <sub>0.64</sub> Te <sub>0.36</sub>	0.36
350	45.50	35.91	18.59	Zn Se <sub>0.62</sub> Te <sub>0.34</sub>	0.34

Sustrato de Silicio					
$T_s$ (°C)	Zinc (%)	Selenio (%)	Telurio (%)	Composición	X
60	49.01	24.47	26.52	Zn Se <sub>0.48</sub> Te <sub>0.52</sub>	0.52
100	45.94	28.82	25.24	Zn Se <sub>0.53</sub> Te <sub>0.47</sub>	0.47
150	46.22	34.07	19.71	Zn Se <sub>0.63</sub> Te <sub>0.37</sub>	0.37
200	46.45	34.81	18.74	Zn Se <sub>0.65</sub> Te <sub>0.35</sub>	0.35
250	46.01	35.13	18.85	Zn Se <sub>0.65</sub> Te <sub>0.35</sub>	0.35
300	46.09	38.00	15.91	Zn Se <sub>0.70</sub> Te <sub>0.30</sub>	0.30
350	44.09	47.16	8.75	Zn Se <sub>0.84</sub> Te <sub>0.16</sub>	0.16

- **Efecto de la temperatura de sustrato sobre las muestras depositadas sobre vidrio y silicio para  $\phi = 2.0$  mm.**

**Tabla 3.14:** Valores obtenidos del porcentaje en peso atómico de Zn, Se y Te y composición X (concentración de Te) de las muestras depositadas con  $\phi = 2.0$  mm en función de la temperatura de sustrato.

Sustrato de Vidrio					
T <sub>s</sub> (°C)	Zinc (%)	Selenio (%)	Telurio (%)	Composición	X
60	46.22	13.84	39.93	Zn Se <sub>0.26</sub> Te <sub>0.74</sub>	0.74
100	47.13	18.00	34.87	Zn Se <sub>0.34</sub> Te <sub>0.66</sub>	0.66
150	46.02	23.56	30.41	Zn Se <sub>0.44</sub> Te <sub>0.56</sub>	0.56
200	45.19	29.37	25.44	Zn Se <sub>0.54</sub> Te <sub>0.46</sub>	0.46
250	46.92	31.38	21.69	Zn Se <sub>0.59</sub> Te <sub>0.41</sub>	0.41
300	43.84	35.49	20.67	Zn Se <sub>0.63</sub> Te <sub>0.37</sub>	0.37
350	40.21	43.30	16.49	Zn Se <sub>0.72</sub> Te <sub>0.28</sub>	0.28

Sustrato de Silicio					
T <sub>s</sub> (°C)	Zinc (%)	Selenio (%)	Telurio (%)	Composición	X
60	49.46	16.23	34.31	Zn Se <sub>0.32</sub> Te <sub>0.68</sub>	0.68
100	47.97	20.46	31.57	Zn Se <sub>0.39</sub> Te <sub>0.61</sub>	0.61
150	44.83	31.33	23.84	Zn Se <sub>0.57</sub> Te <sub>0.43</sub>	0.43
200	48.10	29.66	22.24	Zn Se <sub>0.57</sub> Te <sub>0.43</sub>	0.43
250	44.97	38.16	16.87	Zn Se <sub>0.69</sub> Te <sub>0.31</sub>	0.31
300	46.25	40.50	13.25	Zn Se <sub>0.75</sub> Te <sub>0.25</sub>	0.25
350	47.15	44.06	8.79	Zn Se <sub>0.83</sub> Te <sub>0.17</sub>	0.17

De la **Tabla 3.11** a la **Tabla 3.14** se puede observar que al mantener fijo el diámetro de salida del vapor de ZnTe y al aumentar la temperatura de sustrato el porcentaje de concentración atómica del Selenio se incrementa, y el porcentaje de concentración atómica del Telurio disminuye. Este resultado indica que la temperatura de sustrato es determinante en la composición de las muestras. Este hecho podría estar relacionado con el método de fabricación de las muestras ya que los materiales precursores ZnTe y ZnSe se disocian durante el proceso de sublimación. Los átomos de los elementos individuales Zn, Se y Te llegan al sustrato donde se forma el material ternario de acuerdo a las condiciones termodinámicas del sustrato. Además, en las tablas se observa que el porcentaje de concentración atómica del Zinc está por debajo del 50% en la mayoría de las muestras,



indicando la posible existencia de vacancias de Zn en las películas delgadas. En seguida se muestra el resumen con los valores obtenidos de la concentración X del Telurio como función de la temperatura de sustrato para cada uno de los diámetros de salida del vapor de ZnTe (Tabla 3.15).

**Tabla 3.15:** Valores obtenidos de X (concentración de Te) en función de la temperatura de sustrato para cada uno de los diámetros de salida del vapor de ZnTe  $\phi$ .

Sustrato de Vidrio				
$T_s$ (°C)	$\phi = 0.5$ (mm)	$\phi = 0.9$ (mm)	$\phi = 1.5$ (mm)	$\phi = 2.0$ (mm)
60	0.44	0.48	0.60	0.74
100	0.36	0.45	0.53	0.66
150	0.33	0.36	0.41	0.56
200	0.33	0.35	0.40	0.46
250	0.26	0.32	0.39	0.41
300	0.26	0.30	0.36	0.37
350	0.24	0.22	0.34	0.28

Sustrato de Silicio				
$T_s$ (°C)	$\phi = 0.5$ (mm)	$\phi = 0.9$ (mm)	$\phi = 1.5$ (mm)	$\phi = 2.0$ (mm)
60	0.23	0.29	0.52	0.68
100	0.12	0.24	0.47	0.61
150	0.08	0.18	0.37	0.43
200	0.08	0.11	0.35	0.43
250	0.04	0.11	0.35	0.31
300	0.02	0.11	0.30	0.25
350	0.00	0.07	0.16	0.17

De la tabla anterior se puede observar que para una temperatura de sustrato fija el porcentaje de concentración atómica de Teluro se incrementa al agrandar el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe. Este resultado es consistente con la disposición experimental (**Figura 2.3**) ya que en el proceso de fabricación de las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  la cantidad de ZnTe evaporado es controlada con el diámetro del tornillo de salida de este.

### 3.3.2 Caracterización Estructural

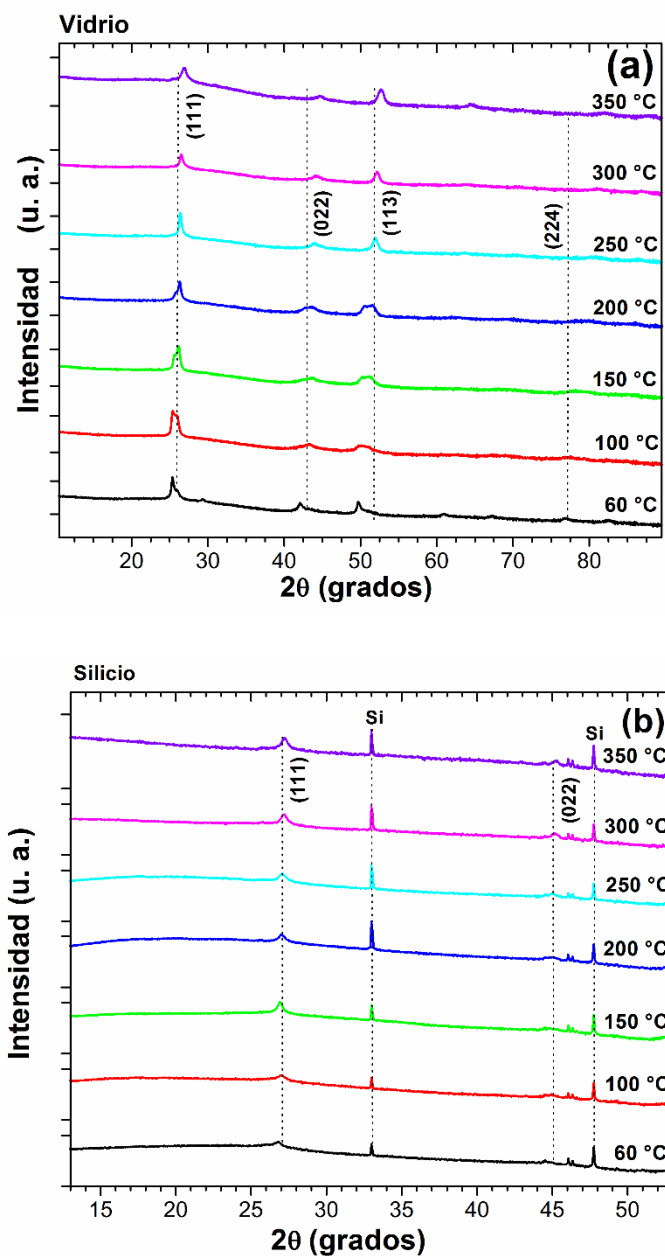
En esta sección se estudia el efecto que tiene la temperatura de sustrato sobre las propiedades estructurales de los materiales ternarios depositados sobre sustratos de vidrio y silicio. Los patrones de difracción indican que los materiales son policristalinos, en ambos tipos de sustrato. La indexación de los patrones de Difracción de Rayos X de las películas delgadas semiconductoras de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  determinó que todas las muestras cristalizan con una estructura Zinc-Blenda, de acuerdo con las cartas cristalográficas ICSD: [96-900-8859] para el ZnTe y [96-900-8858] para el ZnSe. Los parámetros cristalográficos de las cartas ICSD se resumen en la **Tabla 3.16**.

**Tabla 3.16:** Parámetros cristalográficos para el ZnTe y ZnSe reportados en las cartas cristalográficas ICSD: [96-900-8859] y [96-900-8858].

ZnSe		ZnTe	
ICSD[96-900-8858]		ICSD[96-900-8859]	
Estructura: Cúbica	F-43m	Estructura: Cúbica	F-43m
$a = b = c = 5.6880 \text{ \AA}$	Grupo 216	$a = b = c = 6.0890 \text{ \AA}$	Grupo 216

(h k l)	$d_{\text{int}} (\text{\AA})$	$2\theta (^{\circ})$	(h k l)	$d_{\text{int}} (\text{\AA})$	$2\theta (^{\circ})$
(111)	3.2724	27.2270	(111)	3.5155	25.3140
(022)	2.0039	45.2120	(022)	2.1528	41.9320
(113)	1.7090	53.5820	(113)	1.8359	49.6160
(224)	1.1570	83.4860	(224)	1.2429	76.5960

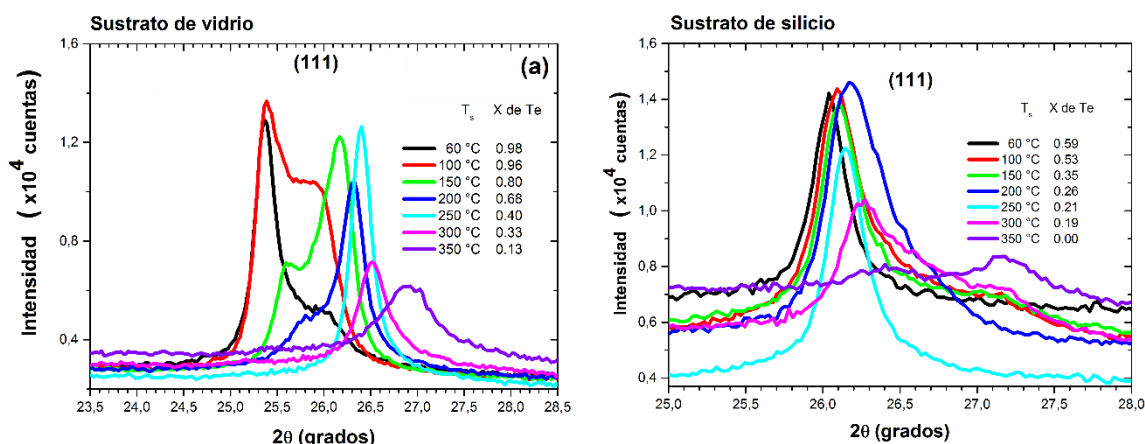
En **Figura 3.33: (a)** y **(b)** se muestran los difractogramas de las muestras preparadas con un diámetro de salida del vapor de ZnTe,  $\phi = 1.5 \text{ mm}$  y depositadas sobre sustratos de vidrio (a) y sustratos de silicio (b). En ellas se identificaron las líneas de difracción (111), (022), (113) y (224), de ambos compuestos binarios.



**Figura 3.33:** Patrones de DRX de muestras en función de la concentración X de Te con diámetro de salida del vapor de ZnTe de  $\phi = 1.5$  mm, y depositadas sobre sustratos de: Vidrio (a) y Silicio (b).

La **Figura 3.34:** (a) y (b), muestra el comportamiento que tiene la línea de difracción (111) para las muestras preparadas sobre sustratos de vidrio (a) y silicio (b), a medida que aumenta la temperatura de sustrato, o lo que es lo mismo a medida que la concentración X de Telurio disminuye. En los dos tipos de sustrato se observa la presencia de dos picos de difracción, donde es posible asociar un pico a la presencia del ZnSe y el otro a la presencia del ZnTe,

entendiendo el material ternario como por ejemplo con una estructura cúbica de ZnTe centrada en las caras, en la que paulatinamente algunos de los átomos de Te empiezan a ser sustituidos por átomos de Se, lo que explicaría la presencia de los dos picos de difracción en el material. De la figura, se observa que cuando la concentración de átomos de Te es mayor por ejemplo al 63%, el pico más intenso se ubica alrededor de 25.3 grados y el pico de menor intensidad alrededor de 26.5 grados, ubicaciones que se encontraron en las secciones (3.2.1) y (3.1.1) para el pico (111) asociado al ZnTe y al ZnSe, respectivamente. A medida que aumenta la concentración de selenio los dos picos se transforman en uno, ubicado en la posición  $2\theta = 26.8^\circ$ , que se obtuvo en la sección (3.1.1) para la misma línea de difracción en el ZnSe.



**Figura 3.34:** Picos de difracción asociados al plano (111) de muestras preparadas sobre sustratos de vidrio (a) y silicio (b), con un diámetro de salida del vapor de ZnTe de  $\phi = 1.5$  mm en función de la temperatura de sustrato y la concentración X de Te.

El parámetro de red (**P. Red.**), la calidad cristalina (**FWHM**) y tamaño de cristalito (**T. C.**), de las aleaciones ternarias fueron determinados a partir de la línea de difracción (111), como se muestra en la **Tabla 3.17**.

A partir del parámetro de red (**P. Red.**), fue posible determinar la concentración X de Te usando la Ley de Vegard [42], tomando como valores de los parámetros de red del ZnSe y ZnTe, los reportados en las cartas ICSD (**Tabla 3.16**).

**Tabla 3.17:** Parámetros cristalográficos obtenidos para la línea de difracción (111) de las muestras preparadas con un diámetro de salida del vapor de ZnTe de  $\phi = 1.5$  mm en función de la temperatura de sustrato y la concentración X de Te

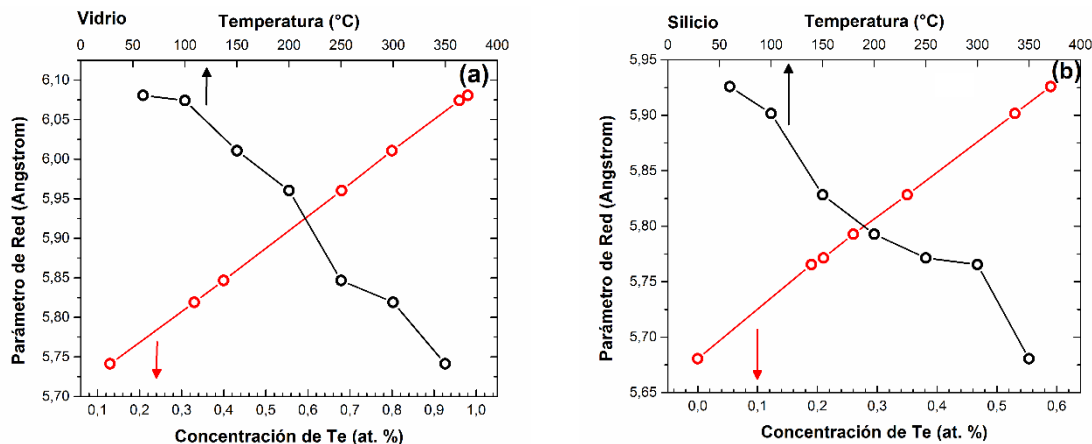
$T_s$ (°C)	Vidrio				Silicio			
	X	P. Red. (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)	X	P. Red. (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)
60	0.98	6.0806	0.2350	362	0.59	5.9259	0.235	362
100	0.96	6.0741	0.3000	284	0.53	5.9015	0.263	324
150	0.80	6.0108	0.4310	197	0.35	5.8282	0.650	131
200	0.68	5.9604	0.7200	118	0.26	5.7928	1.160	74
250	0.40	5.8467	0.2430	351	0.21	5.7713	1.200	71
300	0.33	5.8189	0.3940	216	0.19	5.7654	1.000	85
350	0.13	5.7413	0.7000	122	0.00	5.6805	0.510	167

Las concentraciones que se encuentran en la **Tabla 3.17** son las calculadas a partir de la Ley de Vegard.

La **Figura 3.35** muestra el comportamiento que tiene el parámetro de red en función de la concentración X de Telurio (eje x inferior – puntos rojos) o lo que es lo mismo en función de la temperatura de sustrato (eje x superior – puntos negros). De la figura se observa que, el parámetro de red de las muestras disminuye a medida que la concentración de X de Telurio disminuye y éste varía de 6.0806 a 5.7413 Å para las muestras depositadas sobre vidrio (**Figura 3.35 (a)**) y entre 5.9259 y 5.6805 Å para las muestras depositadas sobre silicio (**Figura 3.35 (b)**)

Cómo se puede observar, el parámetro de red de las muestras que fueron depositadas a una temperatura de sustrato de 60 °C para ambos tipos de sustratos, se encuentran más cercanos a los valores reportados en la carta ICSD del ZnTe y para las muestras depositadas a 350 °C éste valor se encuentra más próximo al valor reportados en la carta ICSD del ZnTe.

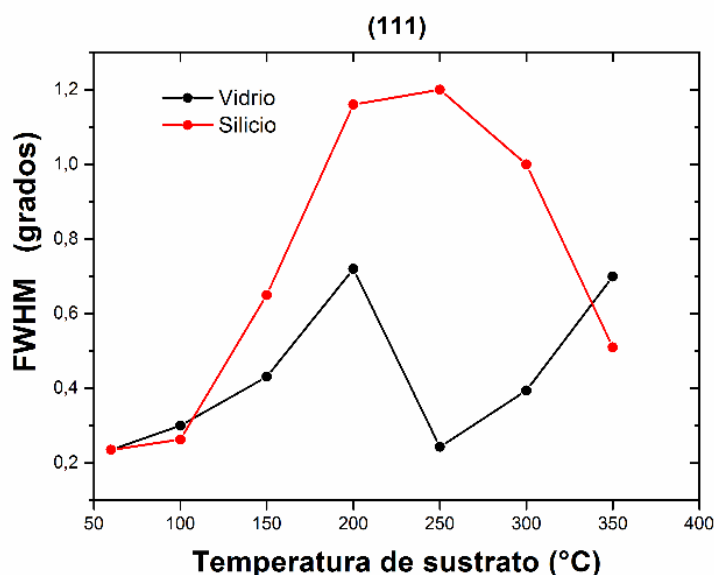
Por otro lado, no se encontró una tendencia en el comportamiento del tamaño de cristalito quizás debido al solapamiento de ambas líneas de difracción, pero sus valores se encuentran comprendidos entre 70 y 400 Å.



**Figura 3.35:** Variación del parámetro de red como función de la concentración de Te para las muestras depositadas sobre vidrio (a) y silicio (b) crecidas usando como diámetro de salida del vapor de ZnTe  $\phi = 1.5$  mm. Puntos rojos (eje x inferior) y puntos negros (eje x superior).

De lo anterior se puede inferir que a medida que aumenta la temperatura de sustrato, o lo que es lo mismo que la concentración de Te disminuye, el parámetro de red de la aleación ternaria se aproxima al valor del parámetro de red del ZnSe reportado. Por esta razón, es posible concluir que a medida que la temperatura se eleva la concentración de Te disminuye y la concentración del Se en el material aumenta.

En la **Figura 3.36** se muestra el comportamiento de la calidad cristalina con la temperatura de sustrato. En ésta se observa que para las muestras depositadas sobre vidrio como para las de silicio, la calidad de las muestras disminuye hasta los 200 °C. A partir de los 300 °C, la calidad cristalina de las muestras depositadas sobre silicio mejora.

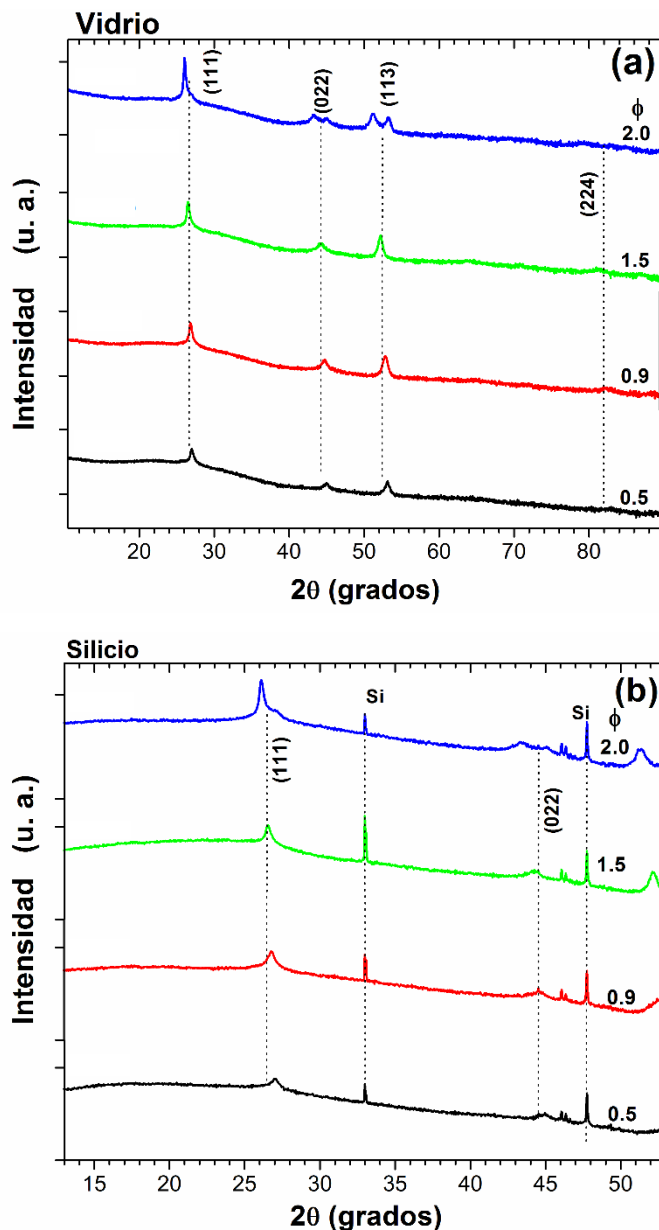


**Figura 3.36:** Cambios del FWHM asociados a la línea de difracción (111) en las aleaciones ternarias, como función de la temperatura de sustrato.

Un comportamiento análogo (no equivalente), es decir que a medida que aumenta la temperatura de sustrato la concentración  $X$  de Te en las muestras disminuye, también es observado en las películas delgadas depositadas usando como diámetro de salida del ZnTe  $\phi = 0.5$ ,  $\phi = 0.9$  y  $\phi = 2.0$  mm.

Por otro lado, cuando se cambia el diámetro de salida del vapor de ZnTe manteniendo fija la temperatura de sustrato se observa que la concentración de Te aumenta. Este resultado es consistente porque a medida que se agranda el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe se aumenta la cantidad de ZnTe evaporado.

La **Figura 3.37 : (a) y (b)** permite observar la evolución de los patrones de difracción de rayos X en este caso de  $T_s = 200$  °C en función del diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe.



**Figura 3.37:** Patrones de DRX de muestras preparadas a una temperatura de sustrato de 200 °C en función del diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe para muestras depositadas sobre sustratos de: Vidrio (a) y Silicio (b)

La **Tabla 3.18**, muestra los valores determinados a partir de la indexación de los difractogramas del parámetro de red (**P. Red.**), calidad cristalina (**FWHM**) y tamaño de cristalito (**T. C.**) asociados a la línea de difracción (111) cuando se mantiene la temperatura de sustrato fija en este caso de 200 °C en función del diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe.



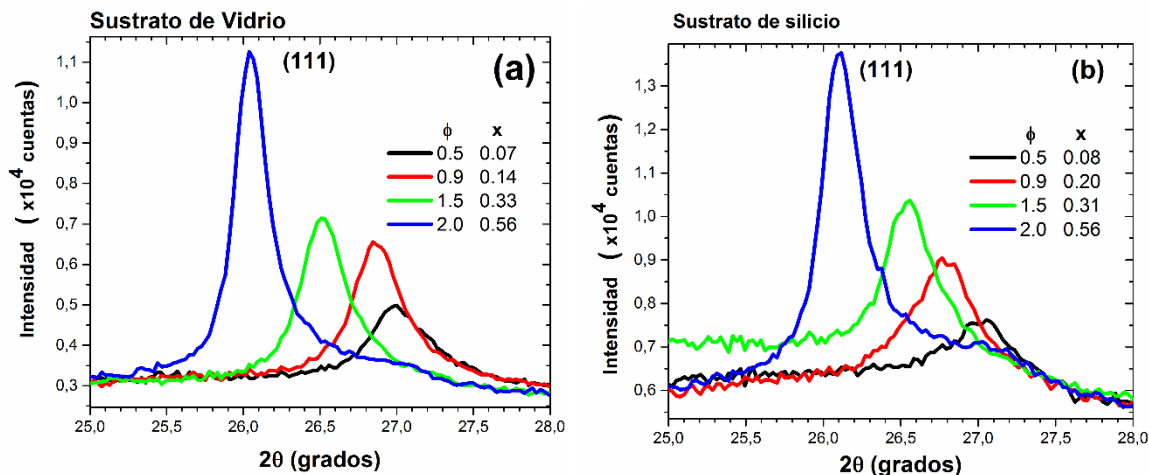
Usando la Ley de Vegard [42], se determinó la concentración X de Te a partir del parámetro de red.

**Tabla 3.18:** Parámetros Estructurales obtenidos a partir de la línea de difracción (111) de las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  depositadas a una temperatura de sustrato de 200 °C en función de la salida transversal  $\phi$  del vapor de ZnTe

$\phi$ (mm)	Vidrio				Silicio			
	X	P. Red. (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)	X	P. Red. (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)
<b>0.5</b>	0.07	5.7159	0.540	158	0.08	5.7188	0.590	145
<b>0.9</b>	0.14	5.7451	0.406	210	0.20	5.7664	0.560	152
<b>1.5</b>	0.33	5.8191	0.375	227	0.31	5.8123	0.421	203
<b>2.0</b>	0.56	5.9106	0.275	310	0.56	5.9106	0.275	310

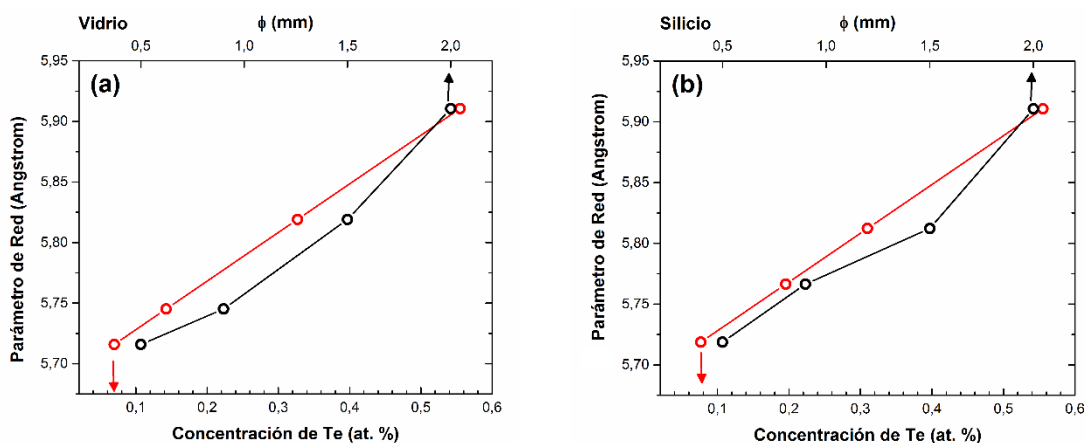
De acuerdo a la **Tabla 3.18**, a medida que el diámetro de salida del vapor de ZnTe se agranda se observa que aumenta el parámetro de red. Los valores encontrados se encuentran contenidos entre los valores del parámetro de red reportados por las cartas cristalográficas. Este resultado es consistente tanto con los obtenidos a partir de la Ley de Vegard, como con la disposición experimental (**Figura 2.3**), ya que en el proceso de fabricación de las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  la cantidad de ZnTe evaporado es controlada con el tornillo de salida de este.

El comportamiento que tiene la línea de difracción (111) en las muestras preparadas sobre sustratos de vidrio y silicio a medida que aumenta el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe, ó lo que es lo mismo a medida que aumenta la concentración X de Telurio, se muestra en la **Figura 3.38: (a) y (b)**. En general, se observa un corrimiento hacia la izquierda de la línea de difracción y éste comportamiento se encuentra asociado al incremento de la concentración de Te en las muestras.



**Figura 3.38:** Picos de difracción asociados al plano (111) de muestras preparadas a una temperatura de sustrato de 200 °C en función del diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe para muestras depositadas sobre sustratos de: Vidrio (a) y Silicio (b)

El comportamiento que tiene el parámetro de red como función de la concentración X de Te te (eje x inferior – puntos rojos), o lo que es lo mismo en función de la temperatura de sustrato (eje x superior – puntos negros) se muestra en la **Figura 3.39**.

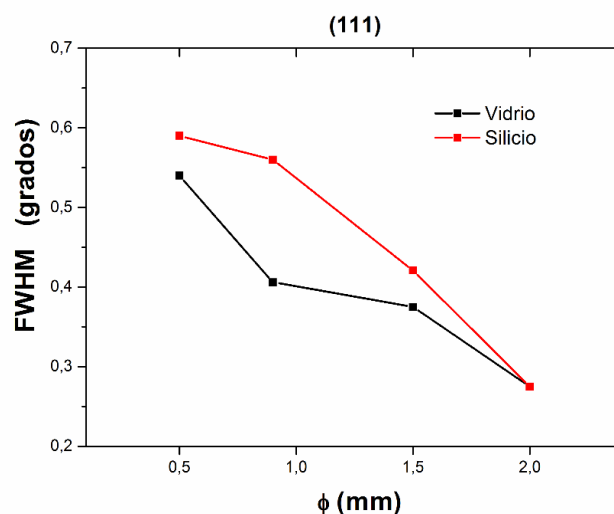


**Figura 3.39:** Variación del parámetro de red como función de la concentración de Te para las muestras depositadas sobre vidrio (a) y silicio (b) depositadas a una temperatura de sustrato de 200 °C. Puntos rojos (eje x inferior) y puntos negros (eje x superior).

En ésta, se puede observar que el parámetro de red de las muestras aumenta a medida que la concentración de X de Telurio aumenta y éste varía de 5.7159 a 5.9106 Å para las muestras depositadas sobre vidrio (**Figura 3.39 (a)**) y entre 5.7188 y 5.9106 Å para las muestras depositadas sobre silicio (**Figura 3.39 (b)**)

Cómo se puede observar, para ambos tipos de sustratos, el parámetro de red de las muestras depositadas con un diámetro de salida de vapor de ZnTe de  $\phi = 0.5$  mm, se encuentran más cercanos a los valores repostados en la carta ICSD del ZnSe, mientras que muestras depositadas con un diámetro de salida de vapor de ZnTe de  $\phi = 2.0$  mm el valor del parámetro de red se encuentra más próximo al valor reportados en la carta ICSD del ZnTe.

Por otro lado, en la **Figura 3.40** se presentan los valores del FWHM encontrados para las aleaciones ternarias, como función del diámetro de salida  $\phi$  de vapor de ZnTe. En ésta figura se observa que este valor disminuye a medida que aumenta el diámetro de salida  $\phi$ , indicando que la cristalinidad de las se incrementa.



**Figura 3.40:** Cambios del FWHM asociados a la línea de difracción (111) en las aleaciones ternarias, como función de la temperatura de sustrato.

Se encontró que para las muestras depositadas a otras temperaturas de sustrato como 60, 100, 150, 250, 300 y 350 °C presentan un comportamiento semejante, es decir, que a medida que aumenta el diámetro de salida del vapor de ZnSe la concentración X de Te en las muestras aumenta.

De lo anterior se puede concluir que es posible controlar la composición de las muestras cambiando la temperatura de sustrato y manteniendo fijo el diámetro de salida del vapor de ZnSe ( $\phi = 1.5$  mm.) o cambiando el diámetro de salida del vapor de ZnTe y manteniendo fija la temperatura de sustrato (200 °C).

### 3.3.3 Caracterización Óptica

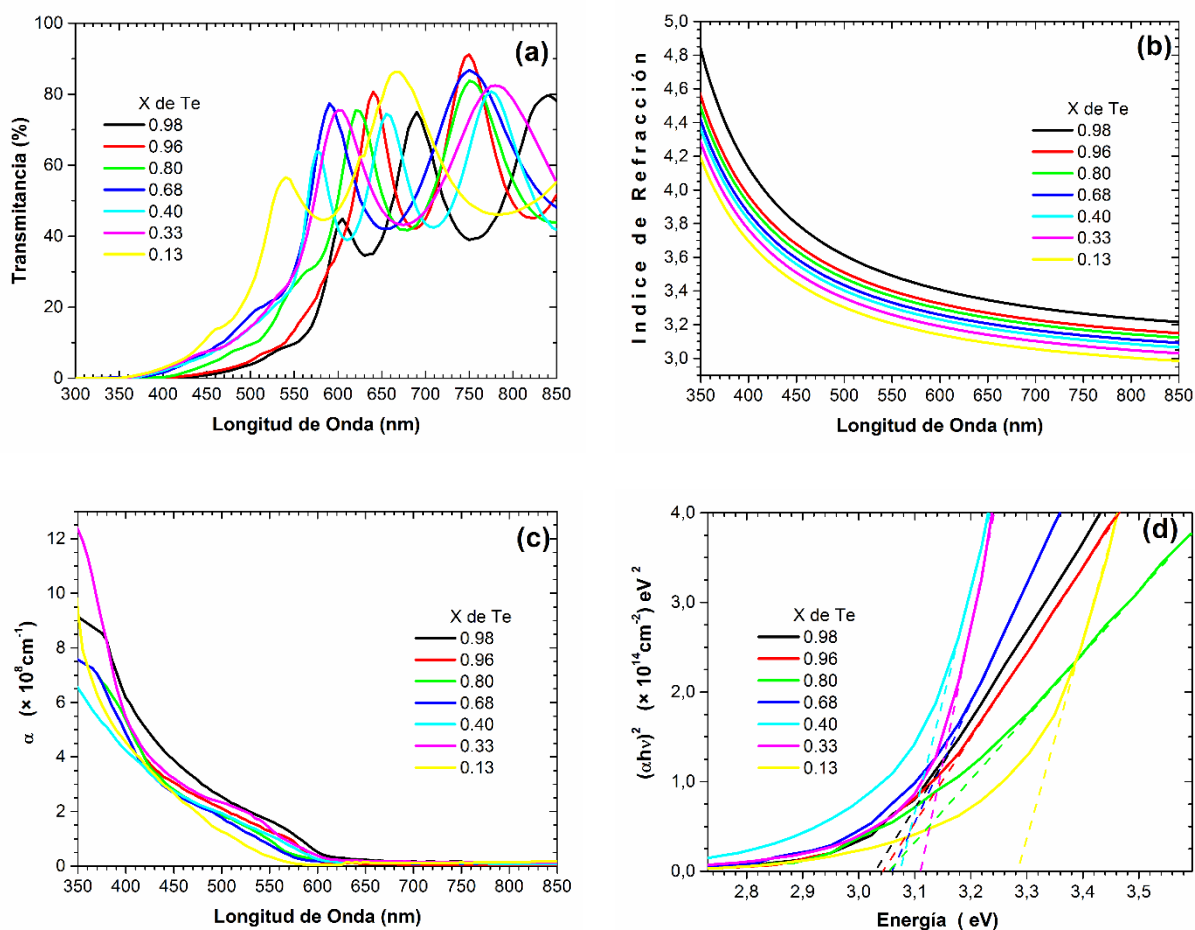
#### 3.3.3.1 Transmitancia

La variación espectral de las constantes ópticas de las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  se determinó simulando teóricamente los espectros de transmitancia (sección 2.3.4.2) [65].

En la **Figura 3.41** (a) se muestran los espectros de transmitancia de las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  preparada sobre vidrio con diámetro de salida del vapor de ZnTe,  $\phi = 1.5$  mm

En todas, se observa una zona de alta absorción la cual se desplaza a la región de alta energía a medida que la temperatura de sustrato se incrementa. Este desplazamiento es debido al cambio en la composición del material.

En la **Figura 3.41** (b) se puede observar que el índice de refracción disminuye con el aumento de la temperatura de sustrato. Este comportamiento podría estar asociado por el cambio en la composición del material [66]. De otro lado, los valores obtenidos del índice de refracción son comparables con los valores reportados por [67]. En la **Figura 3.41**(c) se observa la variación espectral del coeficiente de absorción para las muestras preparadas a diferentes temperaturas y con diferentes diámetros de salida del vapor de ZnTe  $\phi = 1.5$  mm en el evaporador.



**Figura 3.41:** Propiedades ópticas de las muestras preparadas con un diámetro de salida del vapor de ZnTe,  $\phi = 1.5$  mm. Espectros de transmitancia (a), índice de refracción (b), coeficiente de absorción (c) y  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (d).

En longitudes de onda menores a 600 nm se observa una región de alta absorción con valores del orden de  $10^8 \text{ cm}^{-1}$ . Estos valores son propios de estos materiales directos y corresponden a la absorción de la luz debido a transiciones intrínsecas del semiconductor desde la banda de valencia a la banda de conducción. De las curvas de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (Figura 3.41 (d)) se obtuvieron los valores de gap óptico de los materiales [43].

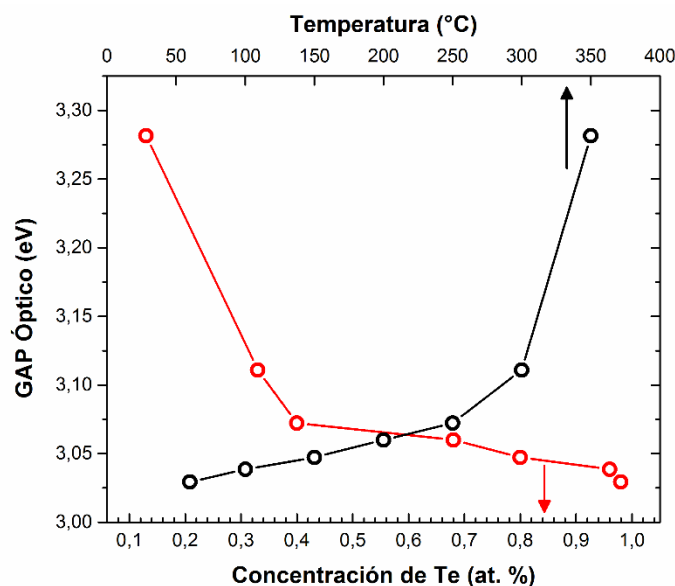
Los valores de los parámetros obtenidos a partir de la simulación de los espectros de transmitancia (Figura 3.41 (a)) se resumen en la **Tabla 3.19**.

**Tabla 3.19:** Parámetros obtenidos al simular teóricamente los espectros de transmitancia obtenidos en las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  depositadas con  $\phi = 1.5$  nm en función de la concentración  $X$  de Te.

$T_s$ (°C)	$X$	$E_0$ (eV)	$E_d$ (eV)	$d_1$ (nm)	$D$ ( $\pm 48$ nm)	$n$ (600 nm)	$E_g$ (eV)
60	0.98	4.471	37.309	520	532	3.408	3.029
100	0.96	4.594	36.852	585	524	3.323	3.039
150	0.80	4.615	36.381	475	499	3.295	3.047
200	0.68	4.640	35.799	359	395	3.259	3.060
250	0.40	4.651	35.231	652	365	3.231	3.072
300	0.33	4.676	34.550	398	299	3.191	3.111
350	0.13	4.698	33.594	325	346	3.141	3.282

En la tabla,  $T_s$  es la temperatura de sustrato,  $X$  la concentración de Telurio en el material ternario,  $E_0$  la energía del oscilador,  $E_d$  la energía de dispersión (ecuación (2.20)),  $d_1$  el espesor de la muestra usado en la simulación,  $D$  espesor de la muestra medido,  $n$  el índice de refracción en  $\lambda=600$  nm y  $E_g$  la brecha de energía del material.

De los resultados anteriores, se puede concluir que el valor medido  $D$  y el valor  $d_1$  son similares. Asimismo, se observa una disminución de la brecha de energía o gap óptico de las aleaciones a medida que la concentración de Te (at. %) aumenta, como se muestra en la **Figura 3.42**. En ésta, los puntos rojos tiene como eje x la concentración de Te (eje x inferior) y los puntos negros tiene como eje x la temperatura de sustrato (eje x superior)

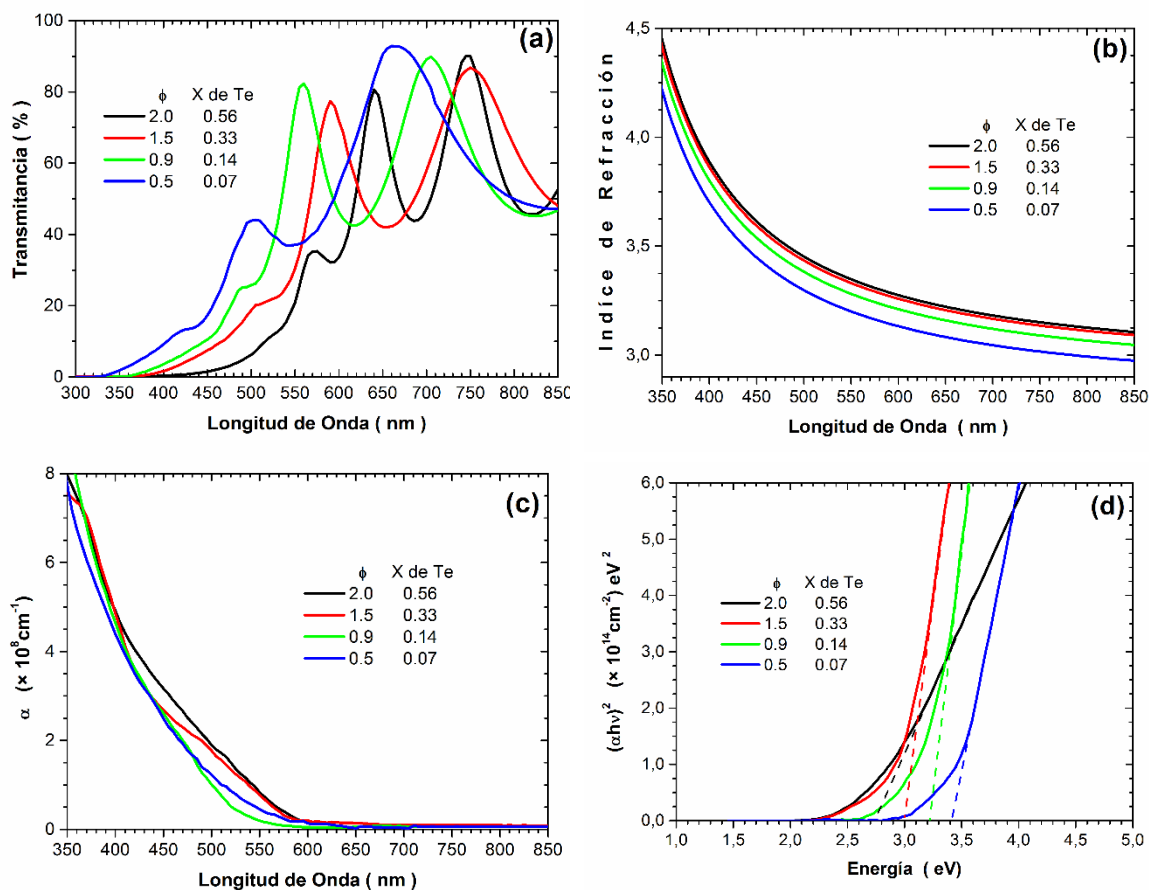


**Figura 3.42:** Comportamiento de la brecha de energía o gap óptico en función de la concentración de Te (at. %) de las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  depositadas con un diámetro del agujero de salida del vapor de ZnTe,  $\phi = 1.5$  mm. Puntos rojos (eje x inferior) y puntos negros (eje x superior).

Es conocido que la brecha de energía o gap óptico en un semiconductor depende de la disposición de los átomos en la celda unitaria y por ende de la energía de enlace entre los elementos. Además, se sabe que una disminución en la energía de enlace conduce a una reducción de la brecha de energía [7]. Cuando la concentración de Te aumenta, dentro de la estructura policristalina se produce una sustitución continua de átomos de Selenio por átomos de Telurio. Esto significa que la concentración de enlaces de Zn-Te se incrementa y la concentración de enlaces de Zn-Se disminuye. Por tanto la disminución de la brecha de energía de la aleación está asociada al incremento de la concentración de enlaces de Zn-Te y la reducida energía de enlace [66].

Esta misma tendencia también fue observada en la variación espectral de las constantes ópticas obtenidas en las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  preparadas con diámetros de salida del vapor de ZnTe de  $\phi = 0.5$ ,  $\phi = 0.9$  y  $\phi = 2.0$  milímetros.

La **Figura 3.43** muestra los resultados obtenidos de las constantes ópticas para las muestras depositadas a una temperatura de sustrato de 200 °C en función del diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe.



**Figura 3.43:** Propiedades ópticas de las muestras preparadas a temperatura de sustrato de 200°C con diferentes diámetros del agujero de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe. Espectros de transmitancia (a), índice de refracción (b), coeficiente de absorción (c) y  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (d).

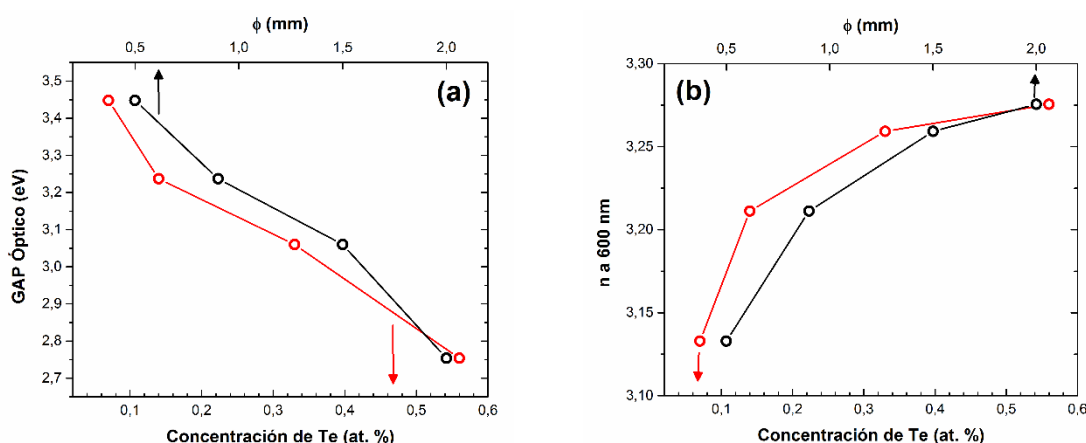
Los valores de los parámetros obtenidos a partir de la simulación de los espectros de transmitancia se resumen en la **Tabla 3.20**.

**Tabla 3.20:** Valores obtenidos a partir de la simulación de los espectros de transmitancia de las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  depositadas a una temperatura de sustrato de 200 °C para los diferentes valores de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe.

$\phi$ (mm)	X	$E_0$ (eV)	$E_d$ (eV)	$d_1$ (nm)	D ( $\pm 48$ nm)	n (600 nm)	$E_g$ (eV)
0.5	0.07	4.657	32.981	208	227	3.133	3.448
0.9	0.14	4.646	34.706	340	364	3.211	3.237
1.5	0.33	4.640	35.799	359	395	3.259	3.060
2.0	0.56	4.635	36.078	565	566	3.276	2.754



En la **Tabla 3.20** y **Figura 3.43** (b) se observa que el índice de refracción de las películas decrece cuando disminuye el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe, el cual está asociado al cambio de composición de las muestras [64]. En la **Figura 3.44** (a) se muestra el comportamiento de la brecha de energía o gap óptico de las aleaciones ternarias como función de la concentración de Te (at. %). También, se muestra el comportamiento del índice de refracción en  $\lambda=600$  nm como función de la concentración de Te (at. %) (**Figura 3.44** (b)). En estas figuras, los puntos rojos tienen como eje x la concentración de Te (eje x inferior) y los puntos negros tiene como eje x el diámetro del agujero de salida  $\phi$  (eje x superior)

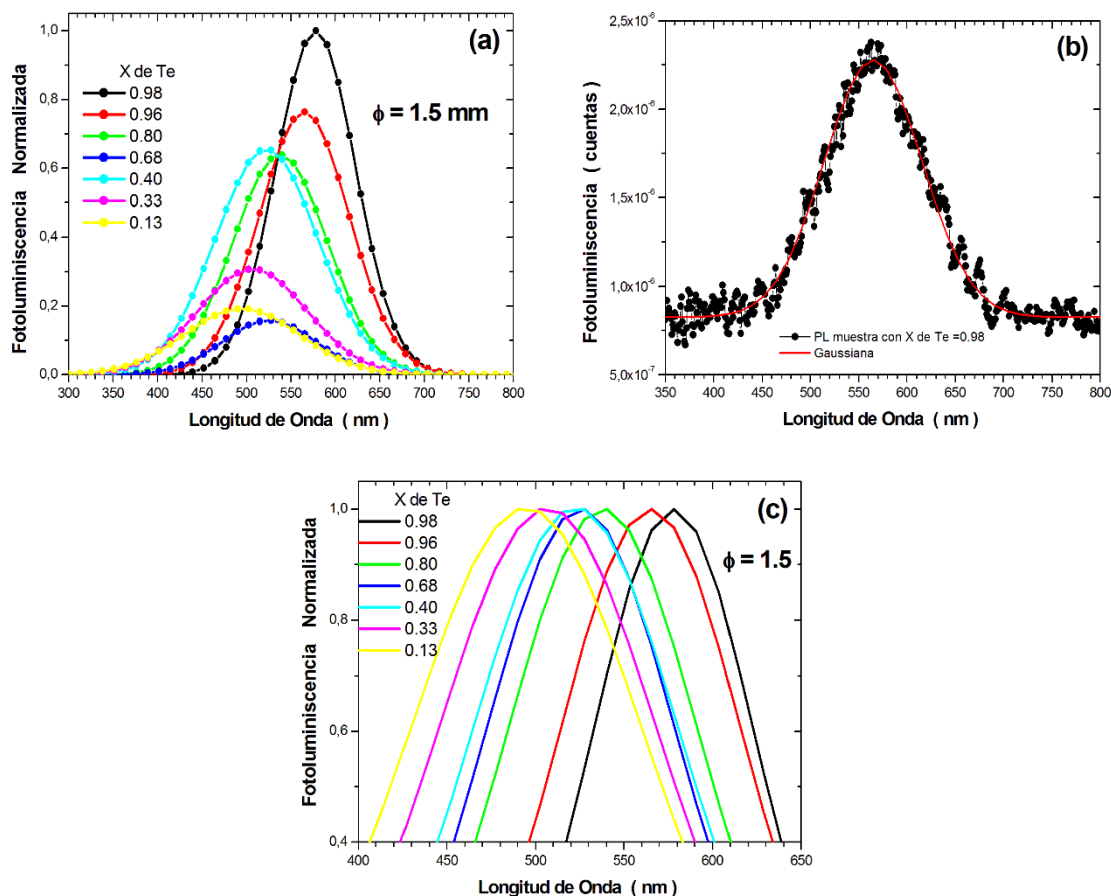


**Figura 3.44:** Gap Óptico o brecha de Energía (a) e índice de refracción  $n$  a  $\lambda = 600$  nm (b) como función de la concentración de Te (at. %). Puntos rojos (eje x inferior) y puntos negros (eje x superior).

Todos los resultados obtenidos están atribuidos a la sustitución continua de los átomos de Selenio por Telurio dentro de la estructura policristalina de la aleación, como se mencionó antes. Este mismo comportamiento se observó en las películas delgadas depositadas a una misma temperatura de sustrato variando el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe.

### 3.3.3.2 Fotoluminiscencia

La **Figura 3.45** (a) muestra las curvas de fotoluminiscencia obtenidas para las muestras preparadas a diferentes temperaturas de sustrato con un diámetro de salida del vapor de ZnTe  $\phi = 1.5$  mm. Los espectros presentan un ancho de señal fotoluminiscente entre los 450 y 560 nm. El proceso de deconvolución con Gaussianas del espectro de PL obtenido para la muestra preparada a una temperatura de sustrato de 60°C se presenta en la **Figura 3.45** (b).



**Figura 3.45:** Curvas de Fotoluminiscencia de las películas delgadas de ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> depositadas sobre vidrio, preparadas con un diámetro de salida del vapor de ZnTe de  $\phi = 1.5$  mm (a). Ajuste de la PL para la muestra depositada a 60 °C (X de Te = 0.60) (b). Corrimiento de las curvas de PL normalizadas (Figura 3.45 (a)) (c).

La **Tabla 3.21** resume los valores de longitud de onda y energía ( $E_{PL}$ ) obtenidos de la señal fotoluminiscente de las muestras de ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> depositadas con un diámetro de salida del vapor de ZnTe  $\phi = 1.5$  mm.

**Tabla 3.21:** Valores de longitud de onda y energía ( $E_{PL}$ ) y concentración X de Te determinados a través de la deconvolución de las señales de PL obtenidas para las muestras preparadas con  $\phi = 1.5$  mm como función de la temperatura de sustrato

$T_s$ (°C)	X (de Te)	$\lambda$ (nm)	$E_{PL}$ (eV)
60	0.98	576	2.152
100	0.96	556	2.229
150	0.80	538	2.304
200	0.68	525	2.361
250	0.40	522	2.374
300	0.33	506	2.449
350	0.13	494	2.509

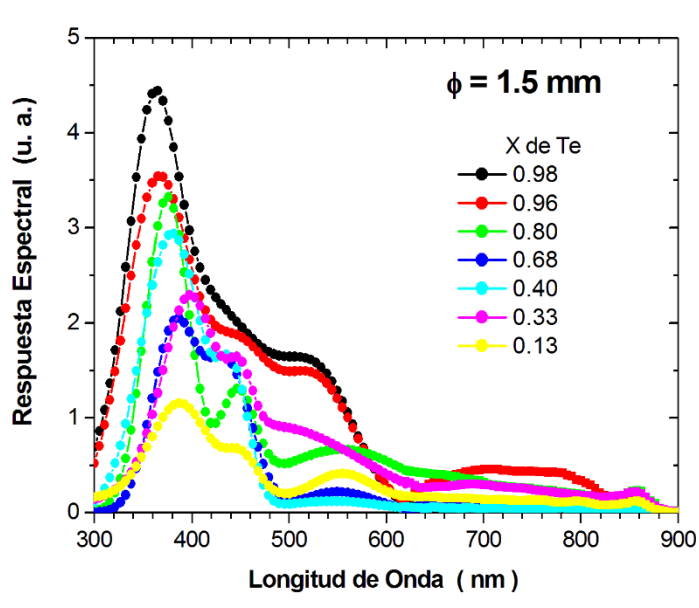
Los espectros de PL están asociados con las transiciones banda a banda en el material. En la tabla de arriba se puede observar la posición del máximo de la señal, el cual se mueve hacia menores longitudes de onda (**Figura 3.45 (c)**) indicando un cambio en el valor  $E_g$  con la temperatura de sustrato. Este corrimiento de la señal, está de acuerdo con lo expuesto hasta ahora, debido a que la temperatura de sustrato produce cambios en la composición del material. Este resultado confirma la producción controlada de la composición x del material ternario. También este resultado confirma los resultados de EDAX, DRX y constantes ópticas.

Las señales fotoluminiscentes de las películas delgadas de  $ZnSe_{1-x}Te_x$  preparadas con diámetros de salida del vapor de ZnTe de  $\phi = 0.5$ ,  $\phi = 0.9$  y  $\phi = 2.0$  mm presentaron un comportamiento similar, es decir que a medida que la concentración X de Te disminuye la posición del máximo de la señal fotoluminiscente se corre hacia menores longitudes de onda, como ocurre en el comportamiento mencionado arriba.

### 3.3.4 Fotoconductividad

En la **Figura 3.46** se muestra la respuesta espectral (RS) fotoconductora (PC) obtenida en las películas delgadas de  $ZnSe_{1-x}Te_x$  depositadas sobre vidrio ( $ZnSe_{1-x}Te_x$ /vidrio) a diferentes temperaturas de sustratos y para un diámetro de salida del vapor de ZnTe  $\phi = 1.5$  mm. Como

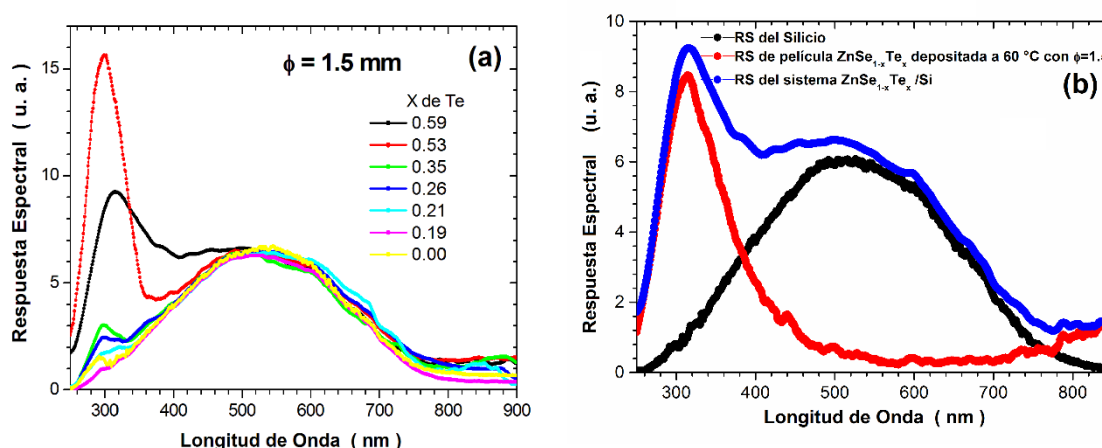
se puede observar en las curvas, las respuestas espectrales son amplias y dependen de la temperatura de sustrato. El pico máximo es asociado a transiciones banda–banda en el semiconductor. Adicionalmente aparece un pico más pequeño alrededor de 750 nm. El pico ubicado alrededor de los 750 nm podría estar asociado a las vacancias de Zn o estados donores presentes en las aleaciones. Estos estados son sitios de atrapamiento de carga o sitios que liberan carga y se ubican en el interior del gap del semiconductor [68].



**Figura 3.46:** Curvas de respuesta fotoconductor de las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  depositadas sobre vidrio, preparadas con un diámetro de salida del vapor de ZnTe de  $\phi = 1.5$  mm.

Estos sitios aparecen por la naturaleza policristalina de los materiales. El material está construido internamente por la unión de granos de material muy pequeños. Cuando un grano termina empieza el otro. En las paredes de cada uno de los granos aparecen faltantes de átomos de Se, o Te o de Zn. De acuerdo a la disposición de los electrodos el transporte de la carga generada por la luz se da en la dirección paralela a la superficie del sustrato. Cuando la carga pasa por las fronteras de los granos las vacancias actúan como centros de atrapamiento de carga. Después de cierto tiempo la carga es liberada. Las curvas de absorción mostraron valores de absorción alta en la región donde se ubican los máximos en cuestión.

En la **Figura 3.47** (a), se presenta la respuesta espectral (RS) fotoconductora (PC) obtenida en las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  depositadas sobre silicio, preparadas a diferentes temperaturas de sustratos y para un diámetro de salida del vapor de  $\text{ZnTe}$ ,  $\phi = 1.5$  mm. Como se observa de las figuras, las respuestas de los materiales depositados sobre silicio son mucho más amplias que las depositas sobre vidrio. Cada una de las respuestas espectrales de las muestras depositadas sobre Si, está constituida por: una contribución espectral entre 300 y 500 nm la cual está asociada a la aleación ternaria  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  y la respuesta entre los 300 y 850 nm la cual es asocia a los sustratos de silicio, tal como se ilustra en la **Figura 3.47** (b). En ésta figura, se presentan las respuestas espectrales de aleación ternaria  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , el sustrato de Si y el sistema  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{Si}$ . Se podría decir de la **Figura 3.47** (a) que es posible aumentar la respuesta del silicio en el UV utilizando el sistema de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{Si}$ . Resultado que sería muy útil en la producción de foto-detectores de amplio espectro [69]



**Figura 3.47:** Curvas de respuesta fotoconductora de las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  depositadas sobre silicio, preparadas con un diámetro de salida del vapor de  $\text{ZnTe}$  de  $\phi = 1.5$  mm (a). Ajuste de la RS para la muestra depositada a 60 °C con  $\phi = 1.5$  mm (b).

En casi todas las muestras depositadas sobre los sustratos de Si, la intensidad de la señal PC alcanza a ser un orden de magnitud mayor que la intensidad de las muestras depositadas sobre vidrio. Los cambios en la intensidad de la señal fotoconductora están atribuidos a las características morfológicas de la superficie de las aleaciones ternarias. El exceso de portadores generados por la radiación debe viajar desde el punto en que se generan hasta donde se encuentra ubicados los electrodos, en dirección paralela a la superficie de la muestra. Las muestras están compuestas por cristalitos de las aleaciones ternarias los cuales

están separados por un sistema de barreras intercristalinos. En el límite de grano, existe un gran número de estados de captura capaces de atrapar y por lo tanto inmovilizar portadores libres. Estos estados cargados en el límite de grano crean barreras de potencial, que se oponen al paso de los portadores de un grano a los vecinos. Cuando el tamaño de los cristalitos es pequeño, el exceso de portadores debe viajar a través de una zona formada por un gran número de barreras inter-granulares, lo que provoca una reducción apreciable de la movilidad del portador y por lo tanto una reducción en la fotocorriente.

Las respuestas espectrales de las películas delgadas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  preparadas con diámetros de salida del vapor de ZnTe de  $\phi = 0.5$ ,  $\phi = 0.9$  y  $\phi = 2.0$  mm presentan el mismo comportamiento mencionado arriba.

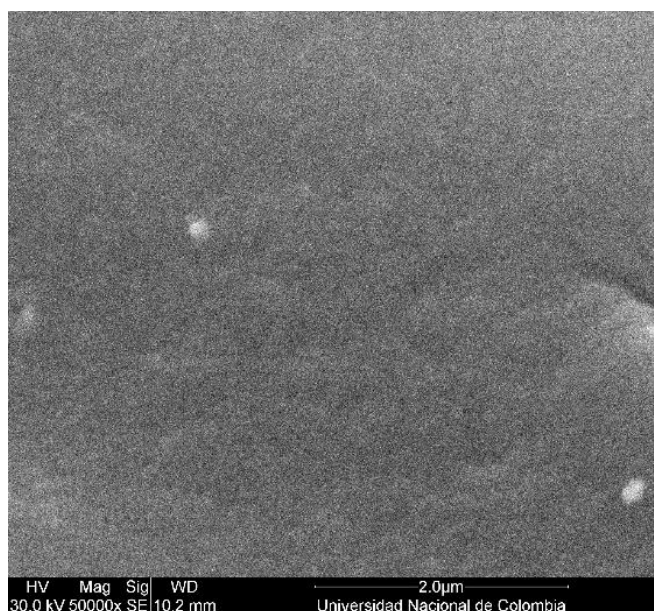
### 3.4 Depósito de Películas delgadas semiconductoras (ZnSe, ZnTe, ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>) sobre sustratos de silicio poroso (SP).

En este trabajo se crecieron películas delgadas de los materiales binarios y ternarios utilizando como sustrato películas delgadas de silicio poroso. Las películas ternarias se crecieron con diámetros de salida del vapor de ZnTe de  $\phi = 0.5$ ,  $\phi = 0.9$ ,  $\phi = 1.5$  y  $\phi = 2.0$  mm. Las muestras se depositaron a una temperatura de sustrato de 60 °C durante 10 minutos y presión base de  $8.6 \times 10^{-6}$  mbar. Las muestras fueron caracterizadas utilizando las técnicas EDAX, DRX, Fotoluminiscencia y Fotoconductividad como se muestra a continuación. Las películas de silicio poroso se crecieron utilizando los parámetros descritos en la sección 2.1.

#### 3.4.1 Caracterización Morfológica

En la **Figura 3.48** se muestra la microfotografía obtenida para la muestra de silicio poroso (SP) preparadas usando como electrolito una mezcla de ácido fluorhídrico (HF) al 15% (p/v) en alcohol isopropílico (IPA), densidad de corriente de 15 mA/cm<sup>2</sup> durante 30 minutos. La magnificación utilizada en esta fotografía fue de 50000X.

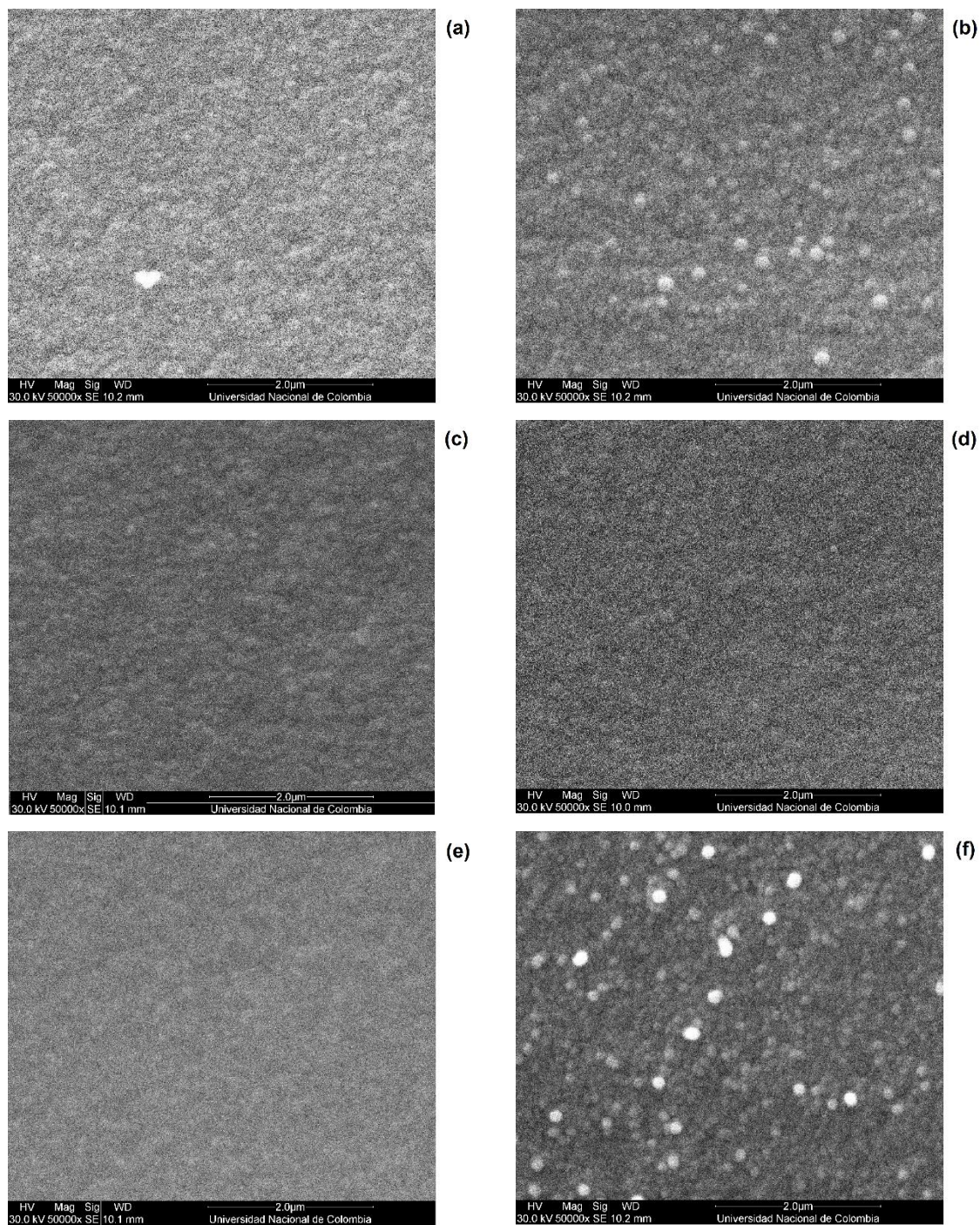
De la figura se observa que la superficie del material está compuesta de poros. La porosidad determinada para esta muestra fue del 69%. La emisión característica de esta muestra se encuentra entre 300 y 850 nm centrada en 625 nm [39].



**Figura 3.48:** Microfotografía superficial del silicio poroso usando Microscopía Electrónica de Barrido.

En la **Figura 3.49:** (a) - (f) se observan las microfotografías superficiales de los sistemas ZnSe/SP, ZnTe/SP y  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{SP}$  con:  $\phi = 2.0$ ,  $\phi = 1.5$ ,  $\phi = 0.9$  y  $\phi = 0.5$  mm. De las figuras se observa la presencia de pequeños granos con forma circular los cuales se encuentran distribuidos uniformemente sobre la superficie. El diámetro de los granos es del orden de las centenas de nanómetros.



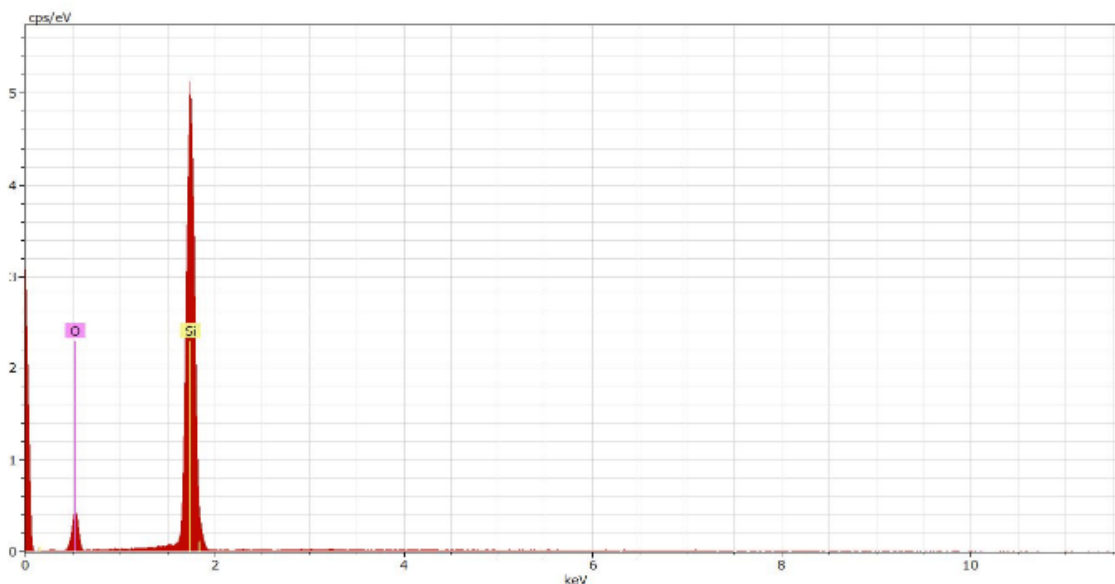


**Figura 3.49:** Microfotografías superficiales para los sistemas: ZnSe/SP (a), ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>/SP con  $\phi = 2.0$  mm (b),  $\phi = 1.5$  mm (c),  $\phi = 0.9$  mm (d),  $\phi = 0.5$  mm (e) y ZnTe/SP (f) usando Microscopía Electrónica de Barrido.

### 3.4.2 Estequiometría de las muestras

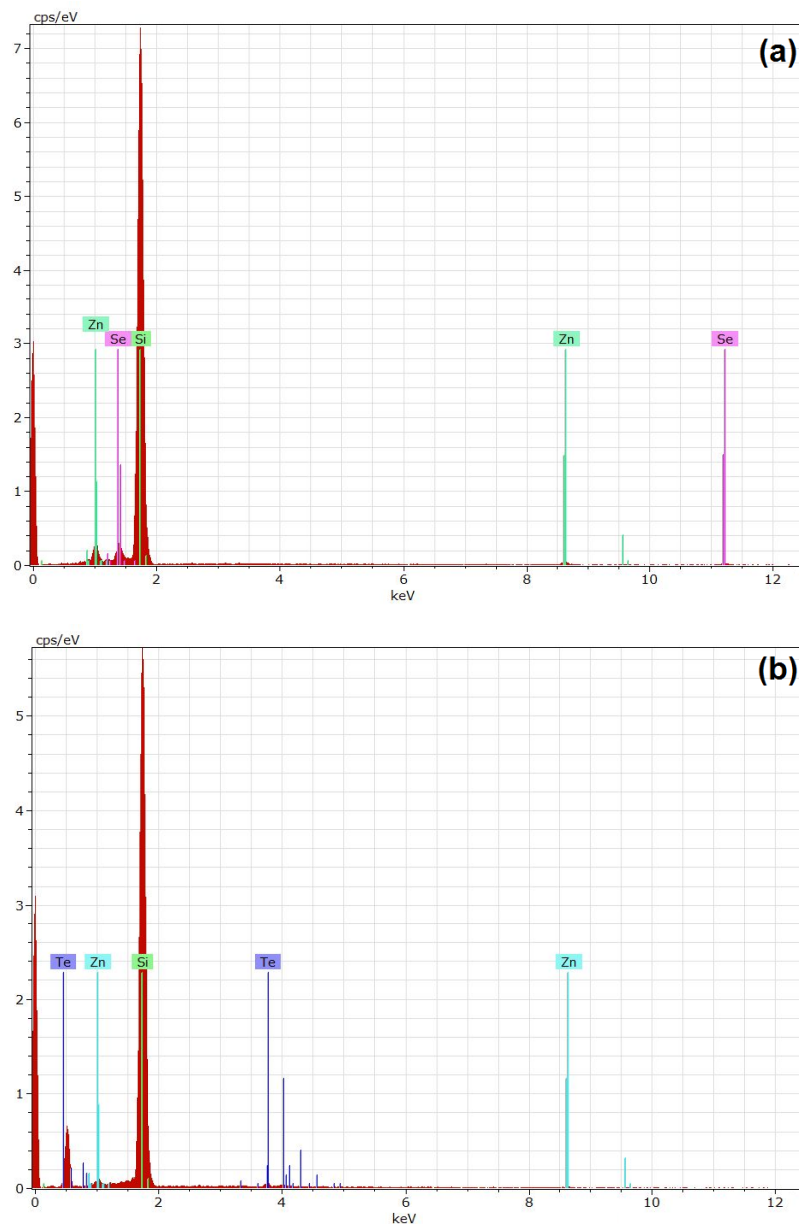
En esta sección se estudian la composición de las películas delgadas preparadas sobre los sustratos de silicio poroso. El análisis cuantitativo fue llevado a cabo usando la técnica de espectroscopia de electrones dispersados de rayos – EDAX. El porcentaje de error asociado a la determinación del porcentaje de concentración de los elementos es de alrededor del 3%. Los espectros se midieron en dos puntos de la superficie de las muestras.

En la **Figura 3.50** se observa el espectro EDAX obtenido para el silicio poroso. En el espectro se identifican las líneas K: del silicio alrededor de 1.8 KeV y del oxígeno alrededor de 0.5 KeV. El valor obtenido del porcentaje de peso atómico para el silicio fue de 94.34 at. % y para el oxígeno fue de 5.66 at. %. Este resultado indica que en la superficie del silicio poroso están adheridas moléculas de oxígeno que pueden haberse enlazado al estar el silicio poroso en contacto con el aire.



**Figura 3.50:** Espectro de EDAX obtenido en una muestra del silicio poroso

Los espectros EDAX correspondientes a los sistemas ZnSe/SP y ZnTe/SP se muestran en la **Figura 3.51:** (a) y (b), respectivamente.



**Figura 3.51:** Espectros EDAX de los sistemas conformados por ZnSe/SP (a) y ZnTe/SP (b).

En la **Figura 3.51** (a), la cual corresponde al sistema ZnSe/SP se identificaron las líneas características de las series K y L del Zinc y del Selenio. Para el sistema ZnTe/SP (**Figura 3.51(b)**), se lograron identificar las líneas características de las series K y L del Zinc y las series M y K del Telurio. De acuerdo a estos resultados se confirma la presencia del Zn y el Se para el sistema ZnSe/SP y del Zn y el Te para el sistema ZnTe/SP. La **Tabla 3.22**, resume los valores obtenidos del porcentaje de peso atómico para cada sistema tomado en dos puntos diferentes de cada muestra.

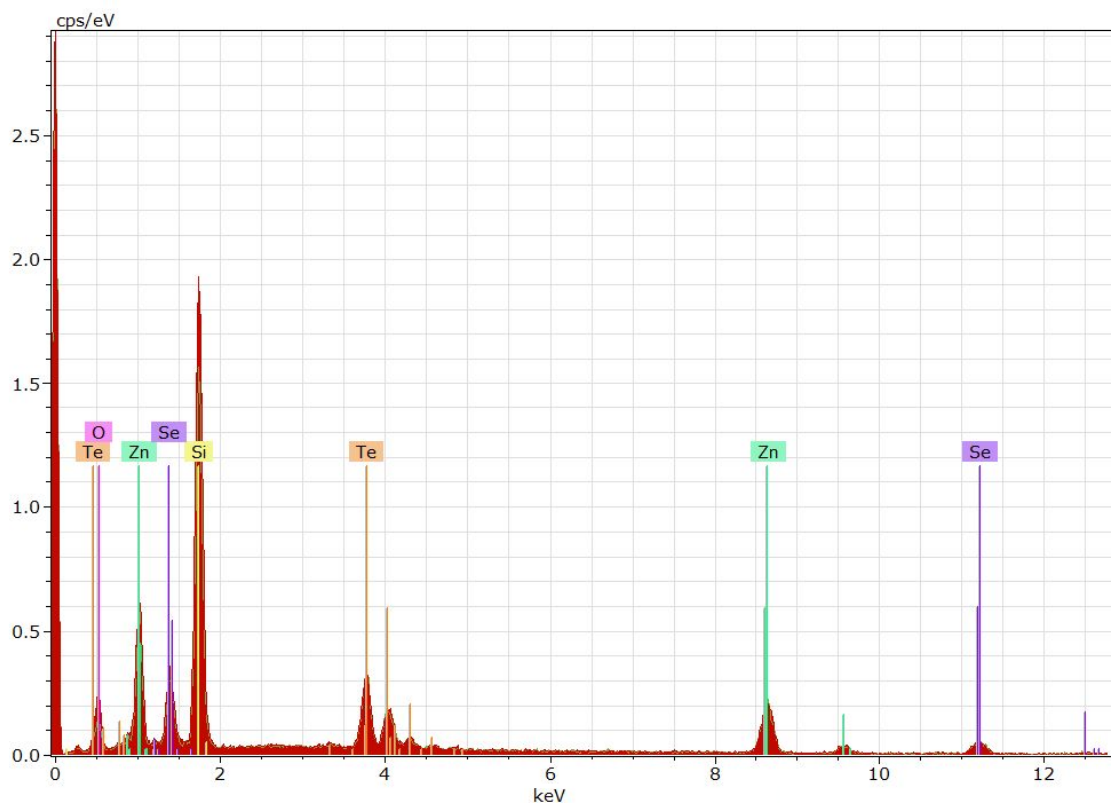
**Tabla 3.22:** Valores obtenido del porcentaje en peso atómico para los sistemas ZnTe/SP y ZnSe/SP

<b>Material depositado</b>	<b>Zinc (%)</b>	<b>Selenio (%)</b>	<b>Telurio (%)</b>
ZnTe	44.90	-	55.10
	45.40	-	54.60
ZnSe	45.76	54.24	-
	46.29	53.71	-

Se puede observar que se obtienen porcentajes similares de los dos elementos ya sea (Zn y Se) o (Zn y Te), este resultado indica que sobre la superficie del silicio poroso se depositan partes iguales de los dos elementos para cada uno de los sistemas considerados. Además, se evidencia que los porcentajes de peso atómico del Zinc están alrededor del 45% para ambos sistemas. Este resultado está relacionado con el hecho de que durante el proceso de evaporación del ZnTe y el ZnSe se disocian en átomos individuales de Zn y Te y Zn y Se respectivamente y los materiales binarios se vuelven a formar en el sustrato [48] [70].

En los espectros EDAX de los materiales ternarios se lograron identificar las líneas características de las series K y L del Zinc y el Selenio y las series M y K del Telurio. En la **Figura 3.52**, se observa el espectro EDAX de la muestra preparada a una temperatura de sustrato de 60 °C y  $\phi = 1.5$  mm, depositadas sobre silicio poroso.





**Figura 3.52:** Espectros EDAX de la muestra de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  preparada a  $T_s = 60\text{ }^\circ\text{C}$  y  $\phi = 1.5\text{ mm}$  depositada sobre silicio poroso.

En la **Tabla 3.23** se recopilan los resultados obtenidos para todas las muestras en función del diámetro de salida transversal  $\phi$  del vapor de  $\text{ZnTe}$ .

**Tabla 3.23:** Valores obtenidos del porcentaje en peso atómico de Zn, Se y Te y composición X (concentración de Te) de las muestras depositadas sobre silicio poroso en función del diámetro de salida transversal  $\phi$ .

$\phi$ (mm)	Zinc (%)	Selenio (%)	Telurio (%)	Composición	X
0.5	49.58	33.78	16.64	$\text{Zn Se}_{0.67}\text{Te}_{0.33}$	0.33
0.9	46.94	28.12	24.94	$\text{Zn Se}_{0.53}\text{Te}_{0.47}$	0.47
1.5	44.66	24.59	31.29	$\text{Zn Se}_{0.44}\text{Te}_{0.56}$	0.56
2.0	44.12	16.76	39.12	$\text{Zn Se}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$	0.70

De la **Tabla 3.23** se puede observar que el porcentaje de concentración atómica del Telurio se incrementa y el porcentaje de concentración atómica del Selenio disminuye al agrandar el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de  $\text{ZnTe}$ . Este resultado es consistente con la disposición experimental (**Figura 2.3**), ya que en el proceso de fabricación de las películas delgadas de

$\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  la cantidad de ZnTe evaporado es controlada con el tornillo de salida de este. De la misma manera como se mencionó en los resultados anteriores, el porcentaje de concentración atómica del Zinc está por debajo del 50% en la mayoría de las muestras indicando la posible existencia de vacancias de Zn en las películas delgadas.

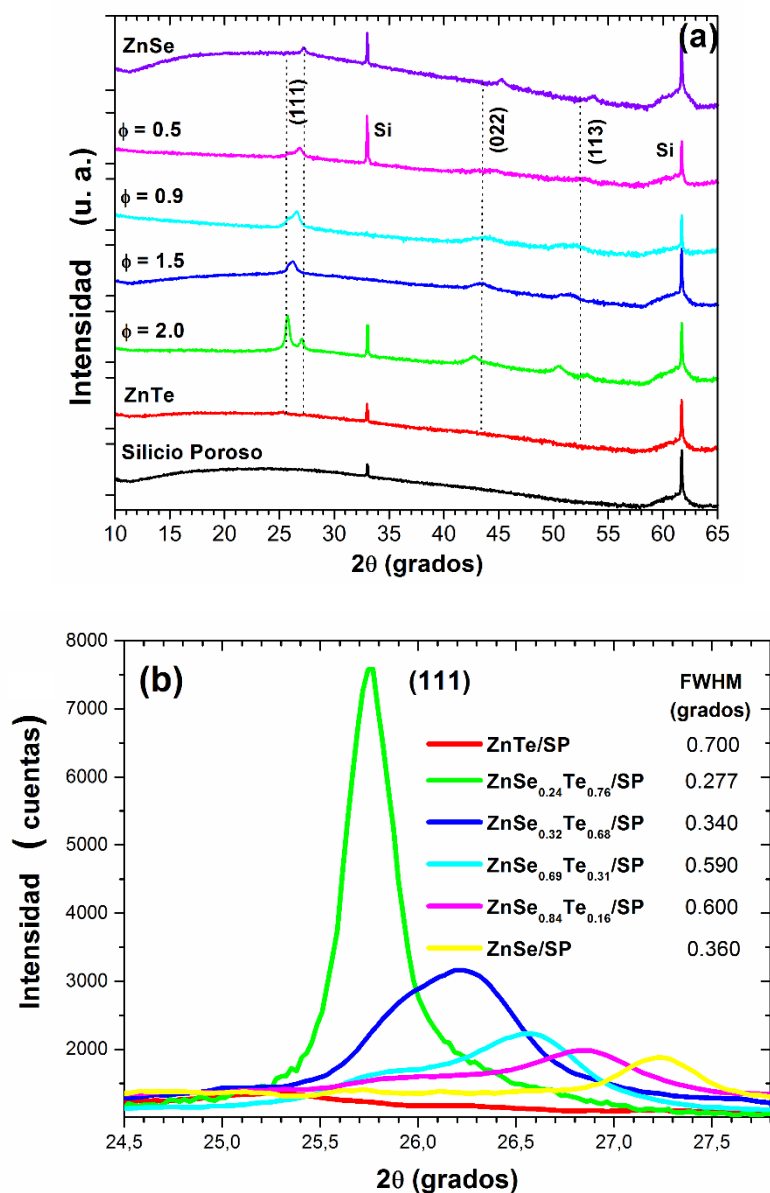
### 3.4.3 Caracterización Estructural

En esta sección se estudian las propiedades estructurales de los sistemas conformados por las películas delgadas semiconductoras ( $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnTe}$  y  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ) depositadas sobre silicio poroso (SP).

La indexación de los patrones de difracción de rayos X de las configuraciones  $\text{ZnSe}/\text{SP}$ ,  $\text{ZnTe}/\text{SP}$  y  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{SP}$  determinó que las muestras cristalizan con una estructura Zinc-Blenda policristalinas, de acuerdo con las cartas cristalográficas ICSD: [96-900-8858] para el  $\text{ZnSe}$  y [96-900-8859] para el  $\text{ZnTe}$ , en cada uno de los casos. Los valores cristalográficos de las cartas ICSD se encuentran resumidos en la **Tabla 3.16**.

En la **Figura 3.53** (a) se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras depositadas sobre silicio poroso, las cuales corresponden a:  $\text{ZnTe}$ ,  $\phi = 2.0$ ,  $\phi = 1.5$ ,  $\phi = 0.9$  y  $\phi = 0.5$  mm y  $\text{ZnSe}$ .

En todas las muestras se identificaron las líneas de difracción (111), (022) y (113). Para analizar con más detalle lo que sucede con las películas, se estudió la línea de difracción (111) ( $24^\circ \leq 2\theta \leq 28^\circ$ ), como se muestra en la **Figura 3.53** (b). En esta figura se puede observar un corrimiento hacia la derecha de la línea de difracción, resultado que evidencia que a medida que aumenta la concentración de Selenio o disminuye la concentración de Telurio el parámetro de red de la aleación está cambiando. Este comportamiento está asociado a la sustitución continua de átomos de Te por átomos de Se en la red cristalina.



**Figura 3.53:** Patrones de DRX (a) y línea de difracción (111) (b) de las muestras depositadas sobre sustratos de silicio poroso.

A partir de esta línea de difracción, se determinaron los valores de los parámetros estructurales de las muestras. En la **Tabla 3.24**, se presentan: la posición  $2\theta$ , la distancia interplanar ( $d_{int}$ ), el parámetro de red (**P. Red**), la calidad cristalina (**FWHM**) y el tamaño de cristalito (**T. C.**). A partir del parámetro de red (**P. Red**) se determinó la concentración X de Te para los sistemas de  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{SP}$ , empleando la ecuación de la Ley de Vegard [42]

**Tabla 3.24:** Parámetros estructurales obtenidas a partir de la línea de difracción (111) de los sistemas ZnSe/SP, ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>/SP y ZnTe/SP

$\phi$ (mm)	Material Depositado	X de Te	2 $\theta$ (grados)	$d_{\text{int.}}$ (Å)	P. Red (Å)	FWHM (grados)	T. C. (Å)
-	ZnSe	0.00	25.2900	3.5270	6.1089	0.7000	121
0.5	Zn Se <sub>0.84</sub> Te <sub>0.16</sub>	0.16	25.8002	3.4589	5.9911	0.2770	307
0.9	Zn Se <sub>0.69</sub> Te <sub>0.31</sub>	0.31	25.9300	3.4415	5.9609	0.3400	250
1.5	Zn Se <sub>0.32</sub> Te <sub>0.68</sub>	0.68	26.6120	3.3553	5.8115	0.5900	145
2.0	Zn Se <sub>0.24</sub> Te <sub>0.76</sub>	0.76	26.8900	3.3212	5.7525	0.6000	142
-	ZnTe	1.00	27.2740	3.2753	5.6731	0.3600	237

Los resultados de la **Tabla 3.24** indican que para los sistemas que tienen depositada la película de aleación ternaria, el valor del parámetro de red disminuye a medida que se reduce el diámetro del orificio de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe y además los valores están contenidos entre los dos valores de parámetro de red reportados para el ZnSe y el ZnTe (**Tabla 3.16**). Por esta razón, es posible concluir que a medida que disminuye el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe la concentración de Te disminuye y la concentración del Se aumenta.

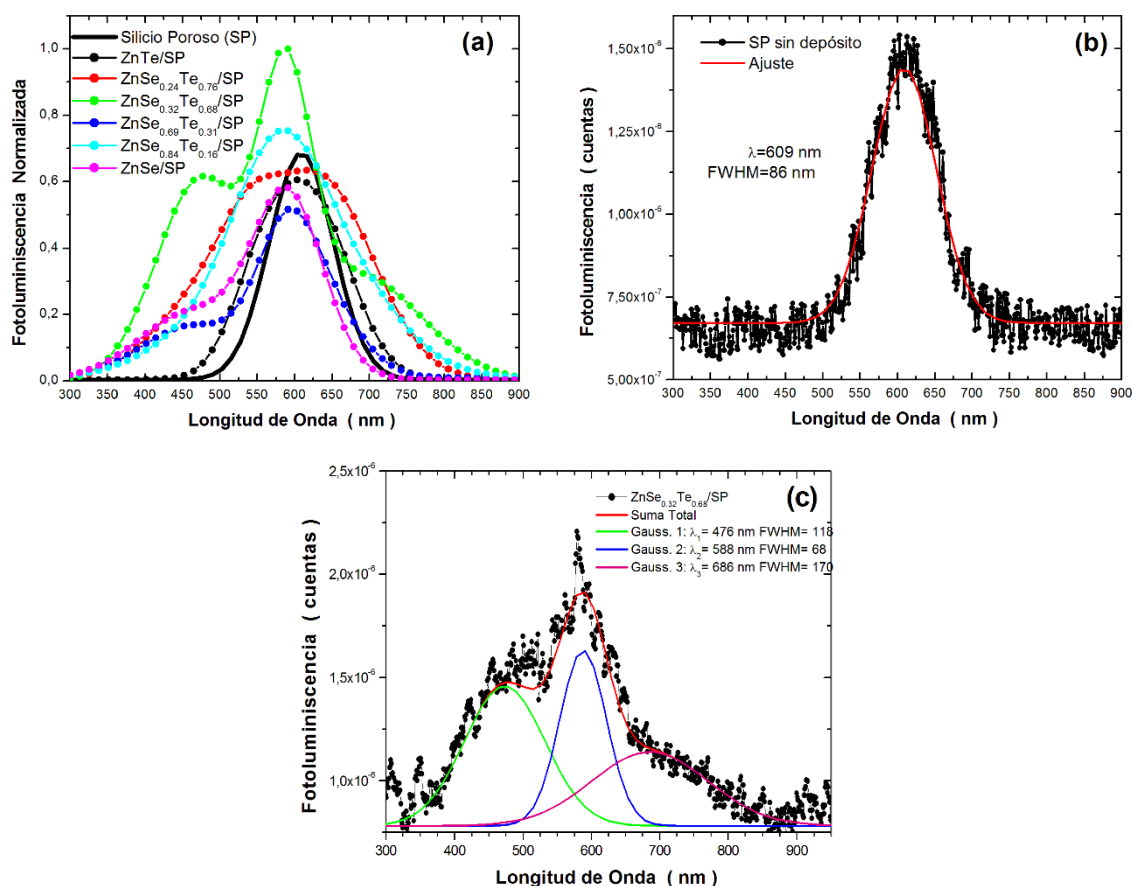
Por esta razón, es posible concluir que a medida que disminuye el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe la concentración de Te disminuye y la concentración del Se aumenta. Lo anterior confirma los resultados obtenidos por EDAX en la sección 3.4.2.

### 3.4.4 Caracterización Óptica y Optoeléctrica

#### 3.4.4.1 Fotoluminiscencia

En la **Figura 3.54** (a) se observan los espectros de fotoluminiscencia obtenidos en las películas (ZnSe, ZnTe y ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>) depositadas sobre silicio poroso (SP). En estos espectros se puede observar una señal fotoluminiscente que va desde los 350 nm a los 850 nm. El espectro de fotoluminiscencia del material usado como sustrato se observa una banda de emisión centrada alrededor de 609 nm, **Figura 3.54** (b).





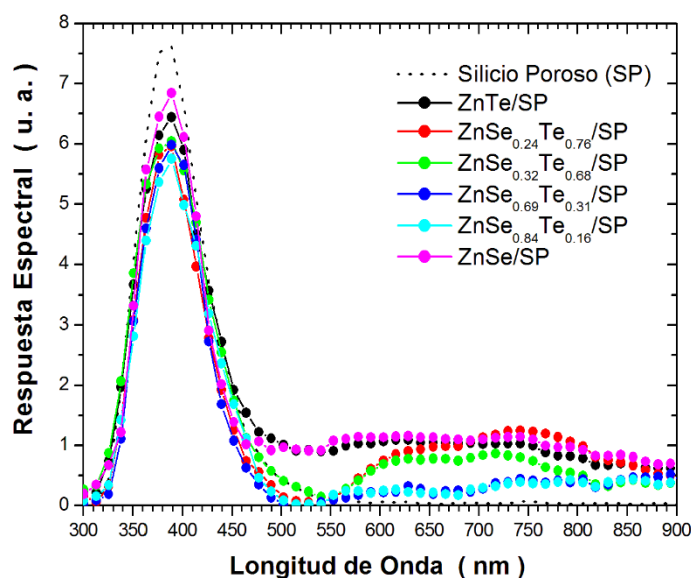
**Figura 3.54:** Curvas de fotoluminiscencia obtenidos en las muestras depositadas sobre sustratos de silicio poroso (a). Curvas de fotoluminiscencia para el SP (negra) y ajuste con una Gaussiana (roja) (b). Detalle del espectro de fotoluminiscencia con los ajustes para el material ternario  $\text{ZnSe}_{0.32}\text{Te}_{0.68}/\text{SP}$  (c).

En la **Figura 3.54** (a) se observan los espectros de fotoluminiscencia de los sistemas conformados por las películas delgadas semiconductoras ( $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnTe}$  y  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ) depositadas sobre silicio poroso (SP). En estos espectros se puede observar una señal fotoluminiscente que va desde los 350 nm a los 850 nm. El espectro de fotoluminiscencia del material usado como sustrato se observa en la **Figura 3.54** (b) en el cual presenta una banda de emisión centrada en los 609 nm. Comparando las señales fotoluminiscentes obtenidas del silicio poroso con la de los sistemas conformados por las películas delgadas de los compuestos II-VI se puede observar una ampliación en el ancho de emisión de éstos últimos, la cual posiblemente está asociada a la superposición de las emisiones por recombinación de cada uno de los materiales utilizados. En el caso del sistema  $\text{ZnTe}/\text{SP}$  se observa una señal fotoluminiscente que comienza en los 450 nm y termina alrededor de los

750 nm la cual se podría considerar que es el resultado de la superposición de las emisiones del ZnTe (emisión alrededor de los 550 nm (**Figura 3.54 (a)**) y del SP (**Figura 3.54 (b)**). Para el sistema ZnSe/SP la señal fotoluminiscente presenta un ancho entre los 300 y 720 nm de manera tal que se podría considerar que se producen dos emisiones una alrededor de los 460 nm asociada a la emisión fotoluminiscente del ZnSe (**Figura 3.14(a)**) y la otra alrededor de los 600 nm quizás causada por la recombinación a través de las trampas en el ZnSe y el SP. Como se observa de los espectros se podría ampliar la región espectral de luminiscencia utilizando diferentes estructuras o configuraciones de materiales luminiscentes.

### 3.4.4.2 Fotoconductividad

En la **Figura 3.55** se muestra la señal fotoconductora (PC) obtenida en sistemas conformados por películas delgadas de compuestos II-VI depositadas sobre silicio poroso.



**Figura 3.55:** Curvas de respuesta fotoconductora de muestras depositadas sobre sustratos de silicio poroso.

Como se puede observar en las curvas, éstas presentan una amplia respuesta espectral entre 300 y 900 nm. Entre los 300 y 500 nm se observa en todas las muestras, incluida la del silicio poroso (línea punteada) una contribución espectral alrededor de los 380 nm. Sin embargo entre 500 y 900 nm todos los sistemas conformados por las películas delgadas presentan una

---

señal fotoconductora la cual posiblemente este asociada con la presencia de vacancias de Zn o estados donores, resultados que concuerda con los obtenidos en EDAX.



## **4 Conclusiones, recomendaciones y publicaciones.**

### **4.1 Conclusiones**

Se fabricaron películas delgadas policristalinas de los compuestos binarios: ZnSe y ZnTe y se determinó la influencia de los parámetros de depósito y tipo de sustrato sobre las propiedades estructurales, ópticas y optoelectricas de los materiales. A partir de los compuestos binarios de ZnSe y ZnTe se crecieron películas delgadas policristalinas del compuesto ternario  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  variando el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe. En cada uno de los tornillos se determinó el efecto de la temperatura de sustrato sobre la composición, estructura y propiedades ópticas y optoelectricas de los materiales.

Se logró controlar la composición de las aleaciones ternarias de dos maneras: variando la temperatura de sustrato y manteniendo fijo diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe y manteniendo fija la temperatura de sustrato y cambiando el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe.

Se encontró que el porcentaje de concentración atómica del Selenio se incrementa y el porcentaje de concentración atómica del Telurio disminuye cuando aumenta la temperatura de sustrato y manteniendo fijo el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe. Este mismo comportamiento se observa cuando se disminuye el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe y se mantiene constante la temperatura de sustrato.

La temperatura del sustrato y el diámetro de salida  $\phi$  del vapor de ZnTe afectan significativamente la composición de las muestras y por lo tanto sus propiedades estructurales, ópticas y optoelectricas.

El estudio de difracción de rayos X determinó que los compuestos binarios y ternarios son de naturaleza policristalina con estructura cúbica Zinc-Blenda y orientación preferencial a

lo largo del plano (111). Los parámetros cristalográficos de las muestras son afectados por la temperatura de sustrato.

El estudio de las propiedades ópticas de los materiales se realizó a través de la simulación teórica de los espectros de transmitancia. Se encontraron valores del gap óptico para el ZnSe entre 2.65 y 2.67 eV y para el ZnTe entre 2.25 y 2.28 eV. De los espectros de absorción se puede establecer transiciones banda-banda  $E(\Gamma_7^V - \Gamma_6^C)$  y  $E_g(\Gamma_8^V - \Gamma_6^C)$ . Los valores de estas energías encontrados para el ZnSe fueron 2.72 y 2.67 eV respectivamente y para el ZnTe de 3.33 y 2.27 eV.

Para las aleaciones ternarias se determinó que la brecha de energía ó gap del semiconductor varía desde 3.4 eV hasta 3.1 eV a medida que la concentración de Te (at. %) disminuye.

A partir de las mediciones de fotoluminiscencia en los compuestos binarios se pudieron determinar dos tipos de transiciones una entre el borde superior de la banda de valencia y el borde inferior de la banda de conducción y la segunda asociada a las vacancias dentro del material. Los valores de energía encontrados fueron de 2.69 y 2.61 eV para el ZnSe y para el ZnTe fueron de 2.25 y 2.22 eV.

La señal fotoluminiscente en los materiales ternarios se mueve hacia longitudes de onda menores indicando un aumento en el valor del gap a medida que la concentración de Te disminuye.

El estudio de las propiedades optoeléctricas se realizó a través de medidas de respuesta espectral fotoconductora. En todos los materiales se observaron señales amplias en el UV-Visible, las cuales dependen de la temperatura de sustrato.

Se desarrollaron diferentes estructuras híbridas basadas en el depósito de material binario y ternario y sustratos de silicio poroso, mostrando una respuesta espectral en las regiones del ultravioleta y visible, la cual fue controlada con los parámetros de depósito.

## **4.2 Recomendaciones**

Realizar mediciones XPS en las aleaciones ternarias para determinar el tipo de enlace en los materiales ternarios.

Estudiar el efecto que tendría sobre la estructura y propiedades ópticas, optoelectricas de los materiales ternarios su recocido en atmosfera de Zn.

Diseñar un sistema de refrigeración para el porta-sustratos en la cámara de evaporación y poder realizar depósitos a temperaturas por debajo de los 60°C

Medir las señales fotoluminiscente y fotoconductora de los materiales a bajas temperaturas.

Realizar mediciones de efecto Hall para poder hacer estudios de fenómenos de transporte eléctricos en estos materiales.

### 4.3 Publicaciones en revistas nacionales e internacionales.

#### Revistas Internacionales:

**A.P. Pardo González**, H.G. Castro-Lora, L.D. López-Carreño, H.M. Martínez, N.J. Torres Salcedo, “*Physical properties of ZnSe thin films deposited on glass and silicon substrates*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids Volume 75, Issue 6, June 2014, Pages 713–725.

R Castiblanco, J Vargas, J Morales, J Torres and **A Pardo**, “*Determination of the Optical Properties of ZnSe Thin Films Using the Transfer Matrix Method*”, Journal of Physics: Conference Series 480 (2014) 012025

#### Revistas Nacionales:

**A.Pardo**, H.G. Castro-Lora, J. Torres, L.D. López-Carreño, H. M. Martínez y N. T. Ramírez, “*Estudio de la respuesta espectral en el visible de películas delgadas de ZnSe*”, Revista Ingeniería y Ciencia, Vol. 10, N° 20, pp. 23–35, Julio-diciembre. 2014.

#### Participación en Congresos:

- ✓ III Congreso Nacional de Ingeniería Física. 10-14 de septiembre de 2012. Medellín. Colombia.
- ✓ SLAFES 2013. 21 Latin American Symposium on solid state physics. Septiembre 30 a Octubre 4. Villa de Leyva. Colombia.
- ✓ Taller NanoSem 2014 realizado en la ciudad de Tequisquiapan (Querétaro, México) del 27 de Febrero al 1 de Marzo de 2014.
- ✓ 15<sup>th</sup> International Conference on Vibrations at Surfaces (VAS15) 22-26 de Junio 2015. Donostia San Sebastián España

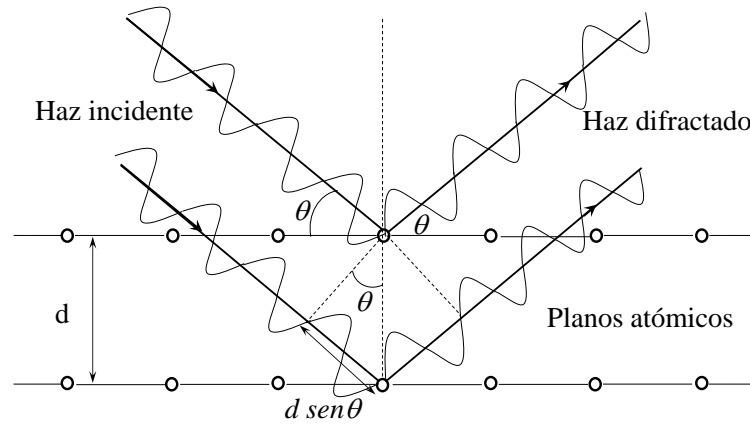


## A. • Anexos

### 4.4 Técnicas de Caracterización de películas delgadas semiconductoras

#### 4.4.1 Caracterización por difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente usada en la determinación de las características estructurales de los materiales y tiene su base en la interferencia entre ondas de radiación X después de haber incidido sobre la superficie del cristal. De acuerdo con la llamada condición de Bragg, los haces de rayos X se dispersan en los planos atómicos que se encuentran separados una distancia  $d$ , ver **Figura 4.1**.



**Figura 4.1:** Difracción de Rayos X

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Donde  $n$  es un número entero,  $d$  es la distancia entre planos,  $\theta$  es el ángulo con respecto al eje normal a la superficie, y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación.

El tamaño de cristalito  $T_c$  se determina a partir de la ecuación de Scherrer.

$$T_c = \frac{k\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (4.2)$$

donde,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $k$  es la constante de Scherrer que en este caso se utilizó un valor medio de 0.9, y  $FWHM$  es el ancho del pico a la altura media expresada en radianes.

Así mismo, también se puede determinar la distancia entre planos cristalográficos, dado que los materiales en estudio poseen estructura cúbica, la siguiente relación puede usarse.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.3)$$

Donde  $h$ ,  $k$ ,  $l$  son los índices de Miller,  $a$  representa el parámetro de red. El cálculo del parámetro de red para las películas depositadas se hace empleando la ecuación (4.3) y teniendo en cuenta la ley de Bragg para interferencia a primer orden ( $n=1$ ), obteniéndose así la expresión

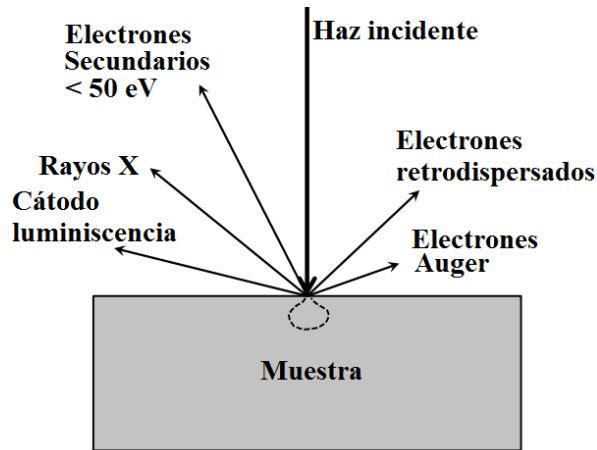
$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (4.4)$$

Donde  $a$ ,  $\lambda$ ,  $\theta$  y  $h, k, l$  tienen sus significados habituales.

#### 4.4.2 Caracterización morfológica

##### 4.4.2.1 Microscopía electrónica de barrido MEB

La técnica consiste en hacer incidir un haz monocromático de electrones en la muestra. La energía de este haz se encuentra comprendida desde los 50 hasta los 50000 eV. Cuando las películas no son conductoras, ellas son recubiertas con un metal, típicamente oro, para así conseguir electrones secundarios que permitan obtener la imagen de la superficie de la muestra. El haz electrónico incidente pierde energía por los procesos de colisión inelástica con los átomos del material. Los procesos involucrados son varios (**Figura 4.2**). Entre estos se encuentran: producción de electrones secundarios, excitación de fonones y plasmones, emisión de electrones Auger, producción de rayos X y producción de radiación electromagnética en el infrarrojo, visible y ultravioleta debido a transiciones electrónicas. La energía de los electrones secundarios es menor que 50 eV y su rendimiento es alto, es decir, por cada electrón incidente se pueden obtener varios electrones secundarios. Estos son los electrones que se utilizan para la formación de imágenes, aunque estas últimas también se pueden formar con los otros tipos de productos de la interacción [69].



**Figura 4.2:** Tipos de radiación resultante producidas por la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra.

#### 4.4.2.1.1 Generación de Rayos X (EDAX)

En la interacción inelástica del haz de electrones sobre una muestra cuando se utiliza MEB se producen dos tipos de rayos X

- Los rayos X característicos se producen cuando los electrones del haz expulsan electrones de la capa interna de los átomos de la muestra en el MEB.
- Los rayos X continuos (Bremsstrahlung) que resultan de la interacción del haz de electrones con el núcleo de los átomos de la muestra.

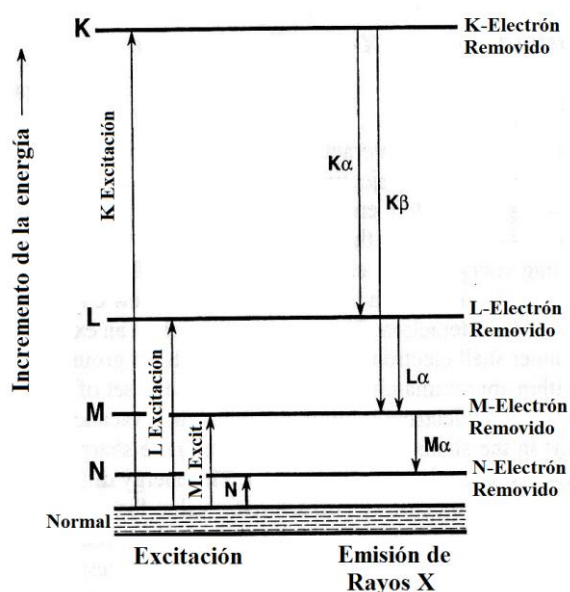
- **Producción de Rayos X**

Cuando un electrón de energía  $E_0$  incide sobre un electrón de las capas internas de un átomo, se produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en un estado excitado. Parte de la energía del electrón incidente se transfiere al electrón arrancado. Éste átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual electrones del átomo que se encuentran en una capa exterior saltan a ocupar el espacio que dejó el electrón expulsado. En este proceso hay una energía sobrante en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de los rayos X o denominada radiación X, la cual es igual a la diferencia de energía entre los dos niveles en el que se produce el salto electrónico. Al ser las energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomo, la radiación X emitida será característica para cada elemento y en principio

no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre ya que en general estas radiaciones están originadas por transiciones entre niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

En la **Figura 4.3** se muestran las transiciones electrónicas permitidas que dan lugar a las líneas más intensas en un espectro característico de rayos X.

Cuando la energía de los electrones que inciden sobre un átomo es igual o mayor que la energía del nivel K, puede producirse la expulsión de un electrón de dicha capa K, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a una serie de radiaciones características de longitudes de onda similares que constituyen la serie K (se denominan  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ...). Es la serie de mayor energía (menor longitud de onda).



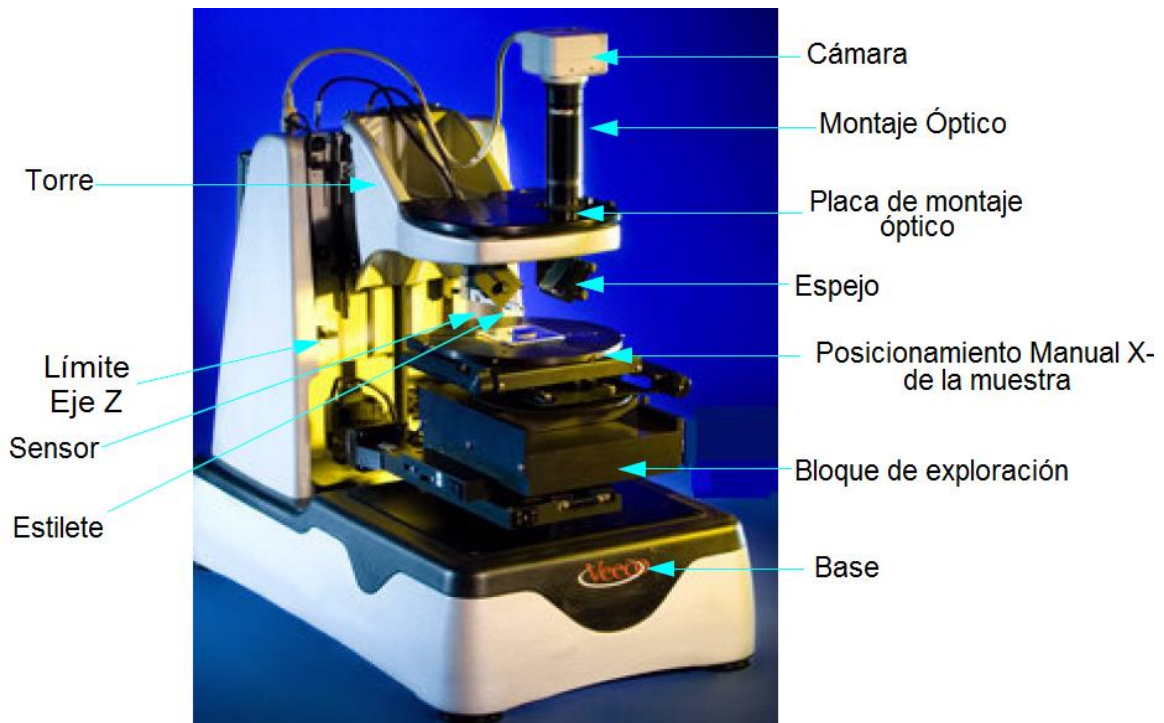
**Figura 4.3:** Transiciones electrónicas permitidas que dan lugar a las líneas más intensas en un espectro característico de rayos X [70]

Si la vacante se produce en alguno de los subniveles de la capa L, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a las radiaciones características de la serie L ( $L\alpha$ ,  $L\beta$ ,...). Lo mismo puede decirse para la capa M. Aunque el número de radiaciones características posibles para cada elemento es grande, en la práctica la intensidad de muchas de ellas es muy pequeña (probabilidad muy pequeña de que se produzca la transición electrónica que las origina), y no se pueden registrar con los equipos de medida. Además, el número de radiaciones que se registran se limita todavía más, debido a que la diferencia de energía entre algunas de ellas es tan pequeña que aparecen juntas. Esto hace que, en la práctica, el espectro

característico de un elemento se reduzca a 2 ó 3 radiaciones de la serie K, y de 4 a 10 de la serie L. Las radiaciones de la serie M, en la zona normal de trabajo que va de 0.3 a 20 eV, únicamente suele aparecer para los elementos más pesados [70].

#### 4.4.3 Perfilometría: Medida de Espesores de Películas Delgadas

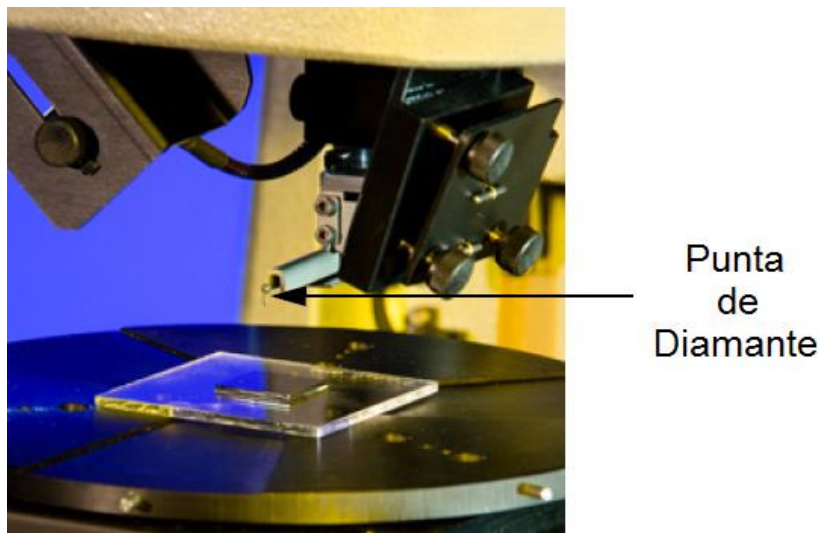
La perfilometría de contacto es una técnica de análisis superficial bidimensional con la que es posible medir espesores de películas delgadas, basada en un estilite o punta móvil de diamante (**Figura 4.4**). La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en el estilite mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de la muestra. La presión por unidad de área que ejerce la punta sobre la superficie de la muestra es el orden de  $500 \text{ Kp/cm}^2$  (asumiendo una masa de la punta de tan solo 0.1 g).



**Figura 4.4:** Componentes Principales del perfilómetro mecánico Dektak 150 [71]

El sistema consta de una punta de diamante acoplada a un sensor de desplazamiento lineal o de igual forma llamado Transformador Diferencial de Variación Lineal (cuyas siglas en inglés son *LVDT: Linear Variable Differential Transformer*), el cual convierte los

desplazamientos verticales que son resultado de las irregularidades de la superficie, en señales eléctricas analógicas que luego son transformadas a valores de alturas. De esta manera se pueden obtener “perfiles” de la superficie en cuestión. Al depositar una película sobre una parte de la superficie del sustrato, aparece un “escalón” abrupto sobre la superficie, que se puede utilizar para medir el espesor de la muestra. En la **Figura 4.5** se muestra el esquema del perfilómetro mecánico comercial Dektak 150, el cual consta de dos partes, el cabezal de medida donde está ubicado el sensor (radio de punta de  $12.5\ \mu\text{m}$ ) y el PC que se utiliza para controlar el cabezal.



**Figura 4.5:** Estilete o punta de diamante del perfilómetro mecánico Dektak 150 [71]

El cabezal baja lentamente hasta alcanzar la superficie de la muestra y el porta muestras (motorizado) se desplaza lentamente de forma que la punta recorre la superficie aplicando sobre ella una fuerza constante. El perfilómetro puede medir alturas desde  $100\ \text{\AA}$  hasta  $65\ \mu\text{m}$  aproximadamente, una longitud máxima de barrido de  $30\ \text{mm}$  y una duración que puede establecerse entre 3 y 200 segundos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] C.-H. Chia, W.-C. Fan, Y.-C. Lin, y W.-C. Chou, «Radiative recombination of indirect exciton in type-II ZnSeTe/ZnSe multiple quantum wells», *J. Lumin.*, vol. 131, n.º 5, pp. 956-959, may 2011.
- [2] V. S. Nagarethinam, «Structural, optical and electrical properties of ZnTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> thin films», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, n.º 6, pp. 607-613, ago. 2010.
- [3] Masaki Kishino, «Photoluminescence characterization of MBE-grown ZnTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> epitaxial layers with high Te concentrations», *J. Cryst. Growth*, vol. 214-215, n.º 2, pp. 220-224, 2000.
- [4] M. López-López, «Hillocks formation during the molecular beam epitaxial growth of ZnSe on GaAs substrates», *J. Cryst. Growth*, vol. 193, n.º 4, pp. 528-534, 1998.
- [5] J. Suthagar, «Photoluminescence properties of ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> thin films on GaAs/ITO substrates by electron beam evaporation technique», *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 54, n.º 1, pp. 52-57, 2011.
- [6] R. Nirmala, «Fabrication and characterization of II–VI semiconductor nanoparticles decorated electrospun polyacrylonitrile nanofibers», *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 397, pp. 65-72, 2013.
- [7] Noboru Ohtani, *Crystal Growth - Wide Bandgap Semiconductors*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [8] Gertrude F. Neumark, «ZnSeTe rediscovered: from isoelectronic centers to quantum dots», en *Wide Bandgap Light Emitting Materials And Devices*, 2007, pp. 147-176.
- [9] A. Rumberg, «ZnSe thin films grown by chemical vapour deposition for application as buffer layer in CIGSS solar cells», *Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 172-176, 2000.
- [10] Santanu Bag, «Hydrazine-Processed Ge-Substituted CZTSe Solar Cells», *Chem. Mater.*, vol. 24, pp. 4588-4593, 2012.
- [11] Grandhi GK, «Study of Surface and Bulk Electronic Structure of II–VI Semiconductor Nanocrystals Using Cu as a Nanosensor», *ACS Nano*, vol. 6, n.º 11, pp. 9751-9763.
- [12] Juan Carlos Salcedo Reyes, «Pozos cuánticos ultra-delgados de Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Se para aplicaciones en opto-electrónica». 2012.
- [13] Bob C. Fitzmorris, «Synthesis and Structural, Optical, and Dynamic Properties of Core/Shell/Shell CdSe/ZnSe/ZnS Quantum Dots», *J. Phys. Chem.*, vol. 116, n.º 47, pp. 25065-25073, 2012.
- [14] S. Venkatachalam, «Optoelectronic properties of ZnSe thin films», *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 10, n.º 2-3, pp. 128-132, 2007.
- [15] S. J. Chang, «Growth and Photoelectric Properties of Twinned ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> Nanotips», *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 10, n.º 3, pp. 379-384, 2011.
- [16] V. D. Ryzhikov, «1D and 2D matrices scintillation elements on the crystal base ZnSe(Te), CdWO<sub>4</sub>, CsI(Tl), Bi<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>12</sub>», *Funct. Mater.*, vol. 11, n.º 1, pp. 201-204.
- [17] V Ryzhikov, «Luminescence dynamics in ZnSeTe scintillators», *J. Lumin.*, vol. 101, n.º 1-2, pp. 45-53, 2003.
- [18] Weichang Zhou, «Structure and Photoluminescence of Pure and Indium-Doped ZnTe Microstructures», *J. Phys. Chem.*, vol. 115, n.º 5, pp. 1415-1421, 2011.
- [19] Joren Eilers, «Optical Properties of Mn-Doped ZnTe Magic Size Nanocrystals», *J. Phys. Chem.*, vol. 3, n.º 12, pp. 1663-1667, 2012.

- [20] V.M. Skobeeva, «Thin-film  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{ZnSe}$  oxygen sensitive structures», *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 26, n.º 1-3, pp. 116-118.
- [21] Hitoshi Ishikura, «High quantum efficiency blue-ultraviolet  $\text{ZnSe}$  pin photodiode grown by MBE», *J. Cryst. Growth*, vol. 214-215, pp. 1130-1133, 2000.
- [22] «Structural and optical properties of pulsed laser-deposited  $\text{ZnSe}$  films», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 186, n.º 1-4, pp. 521-526, 2002.
- [23] G. Lastra, A. Olivas, J. I. Mejía, y M. A. Quevedo-López, «Thin-films and transistors of p- $\text{ZnTe}$ », *Solid-State Electron.*, vol. 116, pp. 56-59, feb. 2016.
- [24] C. Klingshirn, «Optical Properties of Bound and Localized Excitons and of Defect States», en *Semiconductor Optics*, 2005, pp. 345-363.
- [25] «R. Westphäling 1998 - Photoluminescence quantum efficiency of various ternary II-VI semiconductor solid solutions». .
- [26] C. Klingshirn, «Excitons, Biexcitons and Trions», en *Semiconductor Optics*, pp. 243-264.
- [27] A. E. Martínez-Cantón, M. García-Rocha, N. Garro, I. Hernández-Calderón, A. Cantarero, y R. Ortega-Martínez, «Study of the recombination around the excitonic region of MBE  $\text{ZnSe:Cl}$  thin films», *Microelectron. J.*, vol. 39, n.º 3-4, pp. 582-585, mar. 2008.
- [28] S. Vakkalanka, C. S. Ferekides, y D. L. Morel, «Development of  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  p-type contacts for high efficiency tandem structures», *Thin Solid Films*, vol. 515, n.º 15, pp. 6132-6135, may 2007.
- [29] A.J. Pal, «Raman scattering in  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  thin films: a probe for alloys disorder», *J. Alloys Compd.*, vol. 216, n.º 2, pp. 265-267, 1995.
- [30] R. Jeyakumar, G. K. Chadda, S. T. Lakshmikumar, y A. C. Rastogi, «A modified two-stage process for the preparation of  $\text{Zn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})$  films», *Mater. Res. Bull.*, vol. 34, n.º 1, pp. 109-114, 1999.
- [31] L. P. Gal'chinskii, «Chemical Interaction in the  $\text{ZnSe-ZnTe-Se-H}_2\text{-C}$  System», *Inorg. Mater.*, vol. 41, n.º 9, pp. 934-938, 2005.
- [32] «Studies on the thermoelectric effect in semiconducting  $\text{ZnTe}$  thin films», *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 19, n.º 11, pp. 1114-1121, 2008.
- [33] L. V. Atroshchenko, S. N. Galkin, I. A. Rybalka, E. F. Voronkin, A. I. Lalayants, V. D. Ryzhikov, y A. G. Fedorov, «Effects of tellurium concentration on the structure of melt-grown  $\text{ZnSe}$  crystals», *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 537, n.º 1-2, pp. 211-214, ene. 2005.
- [34] B. Sciacca, F. Frascella, A. Venturello, P. Rivolo, E. Descrovi, F. Giorgis, y F. Geobaldo, «Doubly resonant porous silicon microcavities for enhanced detection of fluorescent organic molecules», *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 137, n.º 2, pp. 467-470, abr. 2009.
- [35] H. M. Martínez, «Efecto de la Absorción de  $\text{CO}$  sobre las Propiedades de Transporte Eléctrico en Películas Delgadas de Silicio Poroso», *Rev. Latinoam. Metal. Mater.*, vol. 1, pp. 995-998.
- [36] Fengjun Hua, «Efficient surface grafting of luminescent silicon quantum dots by photoinitiated hydrosilylation», *Langmuir*, vol. 21, n.º 13, pp. 6054-6062, 2005.
- [37] O. Bisi, «Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics», *Surf. Sci. Rep.*, vol. 38, n.º 1-3, pp. 1-126, 2000.
- [38] Canham, L. T., «Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n.º 10, pp. 1046-1048, 1990.



- [39] J. Torres, «Optoelectronic study in porous silicon thin films», *Microelectron. J.*, vol. 39, n.º 3-4, pp. 482-484, 2008.
- [40] J. Torres, «Photoluminescence and infrared characterization of porous silicon prepared by electrochemical etching», *Rev. Colomb. Fis.*, vol. 33, n.º 2, pp. 351-354, 2001.
- [41] H. M. Martínez, N. E. Rincon, J. Torres, y J. E. Alfonso, «Porous silicon thin film as CO sensor», *Microelectron. J.*, vol. 39, n.º 11, pp. 1354-1355, nov. 2008.
- [42] Isaac Hernandez-Calderon, «Optical Properties and Electronic Structure of Wide Band Gap II-VI Semiconductors», en *II-VI Semiconductor Materials and their Applications*, Maria C. Tamargo., vol. 12, New York: Taylor & Francis, p. 355.
- [43] Jacques I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications, 1971.
- [44] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001.
- [45] T. S. Moss, *Optical Properties of Solids*. Butterworth, 1959.
- [46] J. Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [47] Sze, Simon, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-Interscience, 1981.
- [48] O. de Melo, «Intense white luminescence in ZnTe embedded porous silicon», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n.º 26, 2012.
- [49] Viktor S. Vavilov, *Effects of Radiation on Semiconductors*. Springer US, 1965.
- [50] Carlo Lamberti, *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, 2a edición. Elsevier Science, 2013.
- [51] YU, Peter y YU, Peter, Cardona, Manuel, *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [52] A. K. Aqili, «Optical and structural properties of two-sourced evaporated ZnTe thin films», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 167, n.º 1, pp. 1-11, 2000.
- [53] J.J. Perez Bueno, «Growth and characterization of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  crystals with high Zn concentrations», *J. Cryst. Growth*, vol. 209, pp. 701-708, feb. 2000.
- [54] S. H. Wemple, M. DiDomenico, «Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials», *Phys. Rev. B*, vol. 3, pp. 1338-1350, 1971.
- [55] Milton Ohring, *The Materials Science of Thin Films*. Londres: Academic Press, 1991.
- [56] S. Venkatachalam, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, K. Kim, y J. Yi, «Structure, optical and electrical properties of ZnSe thin films», *Phys. B Condens. Matter*, vol. 358, n.º 1-4, pp. 27-35, abr. 2005.
- [57] B. Pejova, «The higher excited electronic states and spin-orbit splitting of the valence band in three-dimensional assemblies of close-packed ZnSe and CdSe quantum dots in thin film form», *J. Solid State Chem.*, vol. 181, n.º 8, pp. 1961-1969, 2008.
- [58] B. Pejova, A. Tanuševski, y I. Grozdanov, «Semiconducting thin films of zinc selenide quantum dots», *J. Solid State Chem.*, vol. 177, n.º 12, pp. 4785-4799, 2004.
- [59] E. Bacaksiz, S. Aksu, I. Polat, S. Yılmaz, y M. Altunbaş, «The influence of substrate temperature on the morphology, optical and electrical properties of thermal-evaporated ZnSe thin films», *J. Alloys Compd.*, vol. 487, n.º 1-2, pp. 280-285, nov. 2009.
- [60] G. V. Colibaba y D. D. Nedeoglo, «Photoluminescence of the ZnSe single crystals doped by thermal diffusion of nitrogen», *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, n.º 2, pp. 184-189, feb. 2009.

- [61] A. En Naciri, F. Ahmed, y M. Stchakovsky, «Optical properties of ZnTe and ZnS nanocrystals by critical-points and Tauc–Lorentz models», *Thin Solid Films*, vol. 519, n.º 9, pp. 2843-2846, feb. 2011.
- [62] A. E. Rakhshani, «Effect of growth temperature, thermal annealing and nitrogen doping on optoelectronic properties of sputter-deposited ZnTe films», *Thin Solid Films*, vol. 536, pp. 88-93, jun. 2013.
- [63] J. Guo, J. Xu, X. Zhuang, Y. Wang, H. Zhou, Z. Shan, P. Ren, P. Guo, Q. Zhang, Q. Wan, X. Zhu, y A. Pan, «Large photoluminescence redshift of ZnTe nanostructures: The effect of twin structures», *Chem. Phys. Lett.*, vol. 576, pp. 26-30, jun. 2013.
- [64] L. Zhang, Z. Ji, S. Huang, H. Wang, H. Xiao, Y. Zheng, X. Xu, Y. Lu, y Q. Guo, «Effect of substrate temperature on optical properties and strain distribution of ZnTe epilayer on (100) GaAs substrates», *Thin Solid Films*, vol. 536, pp. 240-243, jun. 2013.
- [65] A. P. Pardo Gonzalez, H. G. Castro-Lora, L. D. López-Carreño, H. M. Martínez, y N. J. Torres Salcedo, «Physical properties of ZnSe thin films deposited on glass and silicon substrates», *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 75, n.º 6, pp. 713-725, jun. 2014.
- [66] E. R. Shaaban, «Optical characterization of polycrystalline ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> thin films using variable angle spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry techniques», *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 39, pp. 735-741, nov. 2015.
- [67] T. R. Yang, «Infrared studies and optical characterization of ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> molecular beam epitaxial films», *Phys. B Condens. Matter*, vol. 284–288, Part 2, pp. 1187-1188, jul. 2000.
- [68] N. N. Kolesnikov, «Ceramic material ZnSe(Te) fabricated by nanopowder technology: Fabrication, phase transformations and photoluminescence», *J. Cryst. Growth*, vol. 401, pp. 849-852, sep. 2014.
- [69] Joachim Piprek, *Semiconductor Optoelectronic Devices: Introduction to Physics and Simulation*. Academic Press, 2003.
- [70] C. de Melo, S. Larramendi, V. Torres-Costa, J. Santoyo-Salazar, M. Behar, J. Ferraz Dias, y O. de Melo, «Enhanced ZnTe infiltration in porous silicon by Isothermal Close Space Sublimation», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 188, pp. 93-98, abr. 2014.
- [71] Jose. M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos*. Madrid: Solana e Hijos A.G., S.A., 2003.